ISSN 1347-2682

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
AIST
NMIJ

産総研計量標準モノグラフ
AIST Monograph of Metrology

第4号（修正版．2008年12月）
No. 4 （Revised Ed. December 2008）

電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）用 鉄基合金標準物質の開発

先端材料科　梅原　博行、寺内　信哉、小島　勇夫
無機分析科　日置　昭治

Development of Fe-Cr, Fe-Ni and Fe-C Reference Materials for Electron Probe Micro Analysis

Materials Characterization Division
Dr. Hrioyuki Umehara, Dr. Shinya Terauchi, Dr. Isao Kojima
Inorganic Analytical Chemistry Division
Dr. Akiharu Hioki

独立行政法人　産業技術総合研究所
計量標準総合センター
National Metrology Institute of Japan, AIST

産総研計量標準モノグラフ編集委員会
委員長　馬場　哲也　上席研究員
委　員　菅原健太郎　長さ計測科
吉岡　正裕　音響振動科
島崎　　毅　温度湿度科
加藤　昌弘　量子放射科
三浦　　勉　無機分析科
事務局　石川　浩幸　計量標準管理センター

はじめに

電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)）による定量分析法には、ZAF法（組成の分かっている物質の特性X線強度を基準にし、理論的な計算により発生する特性X線強度を計算して未知試料中の元素濃度を求める方法）のような方法もあるが、測定対象となる元素ごとに濃度の異なる複数の基準物質を準備し、それぞれの濃度に於ける特性X線強度を測定した基準値と未知試料から得られる同じ種類の特性X線強度との比較によって、未知試料の濃度を求める検量線法が最も精度の高い方法であり、そのためには複数の濃度の異なる合金からなる標準物質は不可欠である。日本における機器分析用標準物質としては、蛍光X線分析用のものがあるが、試料内における濃度偏析が大きく、蛍光X線分析と異なり分析領域の小さなEPMA分析用の標準物質としては使用できない。このため特に鉄鋼をはじめとする材料関連企業においては、高性能な材料の開発や品質管理のためのEPMAによる定量分析用標準物質が必要とされている。

このように各種材料の表面や微小部に種々の高付加価値機能を付与した製品の評価にはEPMAをはじめとする各種物理分析法に頼るところが大きいが、最近まで世界的に統一された評価規格がなく国内のみならず国際貿易において種々のトラブルを誘発してきた。そこで、これらの問題を解決すべくEPMA分析を用いた評価技術に関するISO作成の国際世論が高まり、1992年から各国参加の下でその活動を開始している。本活動はISOの中ではTC202（TC202が包含する分析対象体積は、分析深さが10μm以下で分析面積が100μm^{2}以下であり、これらの対象になる分析装置としてEPMA、AEM、SEM等が取り上げられている）として位置付けされている。現在、ISO/TC202（Technical Committee of Microbeam Analysis）においてはEPMAを対象とした標準化作業が進められており、波長分散型EPMAによる定性分析法、波長分散型EPMAのパラメータ決定法、波長分散型EPMAによるバルク材の定量分析法、鋼中の炭素の検量線を用いた分析法等の規格が作成あるいは作成中である。このようなEPMAによる定量分析の規格作りを推進する上でも標準物質の開発が望まれている。これまで表面分析用の認証標準物質は日本になく、外国においても僅かに存在するだけである。このような標準物質の開発はISOの国際規格の整備と相まって行う必要があり､技術先進国としてこの分野でよりいっそう世界をリードしていくためにも日本からの標準物質の提供が必要とされている。このような背景のもと、知的基盤創成・利用技術研究開発に係わる新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託業務として「EPMAの定量分析法に用いる鉄基合金の標準物質作製技術開発」という研究開発が財団法人大阪科学技術センターで実施された。産業技術総合研究所計量標準総合センターではこの研究開発の成果を基に2001年からEPMA用鉄基合金標準物質の開発に着手し、2003年に15種類の鉄基合金標準物質が認証され、現在頒布されるに至っている。

本報告では、EPMA定量分析用鉄－炭素系、鉄-ニッケル系および鉄－クロム系鉄基合金標準物質開発に関係する試料作製、特性値および不確かさの算出、不均一性の評価等についての結果を紹介する。

なお、第1章は鳥取大学工学部技術部の笠田洋文氏のご厚意により、同氏の執筆論文[1)]から収録させていただきました。(収録にあたり、同氏により一部改訂)。

電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）用
鉄基合金標準物質の開発

目　　次

Abstract
第1章　EPMA分析法 1
1.1　EPMAとは 1
1.2　特性X線 1
1.3　X線スペクトルの測定（WDS，EDS） 1
1.4　EPMAによる定性分析、定量分析 2

第2章　特性値および不確かさの算出法 5

第3章　鉄－クロム、鉄－ニッケル合金標準物質 7
3.1　候補標準物質の作製 7
3.1.1　候補標準物質の選定 7
3.1.2　鉄－クロム合金の調製方法 7
3.1.3　鉄－クロム合金の分析評価結果 8
3.1.4　鉄－ニッケル合金の調製方法 8
3.1.5　鉄－ニッケル合金の分析評価結果 9
3.2　化学分析 10
3.2.1　鉄－クロム合金中のクロムの滴定法による分析 10
3.2.2　鉄－ニッケル合金中のニッケルの滴定法による分析 14
3.3　EPMA測定 16
3.3.1　測定手順 16
3.3.2　測定条件の設定 18
3.3.3　EPMAの測定値に及ぼす種々の要因の評価 19
3.3.4　EPMAによる測定結果 21
3.3.5　EPMA測定データの統計解析 21
3.3.6　均質性の評価（化学分析およびEPMA測定による） 23
3.3.7　特性値および不確かさの決定 25

第4章　鉄－炭素合金標準物質 29
4.1　候補標準物質の作製 29
4.1.1　候補標準物質の選定 29
4.1.2　鉄－炭素合金の調製方法 29
4.1.3　鉄－炭素合金の分析評価結果 30
4.2　化学分析 31
4.2.1　試料の前処理 31
4.2.2　炭素定量分析方法 31
4.2.3　検量線 32

4.2.4　候補標準物質測定結果 …… 34
4.2.5　分析における不確かさの評価 …… 36
4.3　EPMA測定 …… 37
4.3.1　試料前処理 …… 37
4.3.2　測定手順および測定条件の設定 …… 37
4.3.3　EPMAによる測定結果 …… 40
4.3.4　EPMA測定データの統計解析 …… 41
4.3.5　電子ビーム照射による表面汚染の影響の評価 …… 41
4.3.6　均質性の評価（化学分析およびEPMA測定による） …… 43
4.3.7　特性値および不確かさ決定 …… 45

参考文献 …… 48
付録1 …… 49
おわりに …… 51

Abstract

Iron based alloy Certified Reference Materials (CRMs) have been developed for the quantitative analysis of chromium, nickel and carbon by using Electron Probe Micro Analysis (EPMA). The three groupes of iron based alloys were produced by adjusting their concentration levels of alloying elements to 5 stages as follows.

- the five iron based alloys with chromium concentration ranging from 5 to 40 mass%
- the five iron based alloys with nickel concentration ranging from 5 to 60 mass%
- the five iron based alloys with carbon concentration ranging from 0.1 to 0.7 mass%.

This paper describes the research regarding the preparation of iron based alloys with uniform distribution of alloying elements, and the determination of their concentrations as well as uncertainties which take microscopic element distribution into consideration. The chemical compositions of Fe-Cr and Fe-Ni alloys were determined by chemical analysis using titrimetry. The carbon contents of Fe-C alloys were determined by carbon analysis using the infrared absorption method after combustion in an induction furnace. Certified values were determined based on the results obtained by the above-mentioned methods. The uncertainties include the measurement deviations resulting from chemical analysis and heterogeneity between and within specimens. The produced CRMs are useful as very homogeneous standards for EPMA analysis of iron based alloys.

第１章　EPMA分析法[*,1),2)]

1.1　EPMAとは

加速した電子線を物質に照射（電子線による励起）するとFig.1に示すような幾つかの反応があらわれる。これらのうちEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）は特性X線のスペクトルに注目し、電子線が照射されている微小領域（おおよそ1μm^3）に於ける試料を構成する元素の検出及び同定と、各構成元素の比率（濃度）を分析する装置であり、固体の試料をほぼ非破壊で分析することが可能である。

注）EPMAは分析機器としての名称以外にElectron Probe Micro Analysisの略として、分析手法の名称としても使われる場合がある。

EPMAは一測定点当たりの分析領域が微小であることが特徴であるが、コンピュータによる制御や測定データの処理技術が進歩したことにより、元素の定性・定量分析以外にも試料表面に於ける元素の分布状態を得られる面分析など、分析や評価を支援する多彩な機能が盛り込まれるようになった。さらに、基本的な装置の構成はSEM(Scanning Electron Microscope)と同じであるため、SEMとしての機能を併用することが可能であることから、固体の複合分析ツールとして多方面に利用されている（ただし、EPMAに特化した装置の場合、試料ステージに傾斜角度調整（tilt）や回転（rotation）の機構が省かれている場合があり、その際にはSEMとしての試料観察に幾つかの制約を受けることもある）。

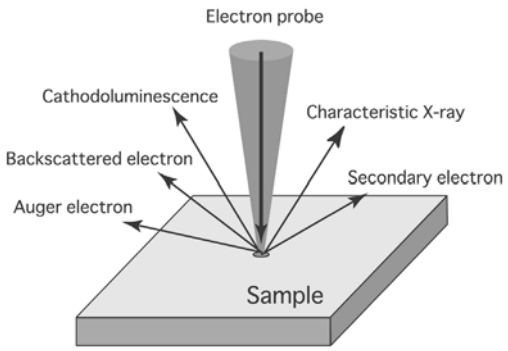

Fig. 1　Interactions between electron beam and specimen

＊笠田洋文　鳥取大学　工学部　技術部　鳥取市湖山町南4-101

EPMAは固体で真空に耐える試料ならば、比較的手軽に定性・定量分析が可能であり、同時にSEM観察やその写真撮影も可能である。未知の僅かな物質がどのような元素によって構成されているのかを調べたり、各元素の分布状況や組成比率を知る必要がある場合には非常に有効な分析装置と言える。

1.2　特性X線

特性X線は各元素の原子核を取り巻く内殻電子の遷移によって発生するX線で、元素に固有な幾つかの波長（それぞれのエネルギーを持ったフォトン）として現れる。

加速されて大きな運動エネルギーを持った電子が元素の内殻電子を弾き出した場合、電子が存在しなくなったエネルギー準位に上の準位の電子が移ってくる。このように電子などが、あるエネルギー準位から別のエネルギー準位に移ることを遷移と呼んでいるが、この際、遷移した準位間に相当するエネルギーと同じ波長の電磁波が放出される（電磁波ではなくオージェ電子が放出される場合もある）。

内殻電子の遷移によって放出される電磁波のエネルギーはX線の波長域にあり、原子を構成している内殻電子はそれぞれ固有のエネルギー準位を持つことから、そのスペクトルは元素固有のX線スペクトル構造を持つことになる。これが特性X線である。

このように、特性X線の波長は元素固有の波長を示すことから、加速電子などによって対象物を励起し、それによって発生する特性X線を調べればその物質がどのような元素で構成されているのかを知ることができる。

1.3　X線スペクトルの測定（WDS,EDS）

EPMAは特性X線の波長と強度の情報を含むスペクトルを測定することによって分析を行うのであるが、その測定には二種類の全く異なる仕組みのX線分光器が利用されている。

（WDS）

これらのX線分光器のうちの一つは波長分散型の分光

器で、WDS（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer）と呼ばれる方式のものである。これは分光結晶と呼ばれる単結晶を用いて、X線を波長ごとにブラッグ（Bragg）の回折条件で表される、異なった角度に回折させる方式の分光器で、分光結晶は分光するX線の波長範囲に合わせて格子定数の異なる数種類のものが利用される。X線の検出器には比例計数管が用いられ、X線領域のフォトンを電気的なパルスとして検出している。

WDSの場合、試料の励起位置と分光結晶、さらにX線検出器が特定の幾何光学的配置を精密に保つ機構を有し、機械的な掃引駆動によってX線スペクトルを測定している。

（EDS）

もう一方はエネルギー分散型の分光器で、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）と呼ばれるX線分光器である。

EDSは液体窒素で冷却したLiドープのSi半導体に試料からの特性X線が入射する構造になっており、入射したX線のエネルギー（フォトン）によって電子と正孔の対が半導体中に発生することを利用してX線を検出している。半導体には電界が印可されており、電子正孔対の発生は電気パルスとして検出される。この電気パルスの数量がX線強度に比例し、大きさ（波高値）がX線のエネルギーに対応することから、電気パルスを信号処理することによってスペクトルに変換している。このため、EDSには機械的駆動部の必要がない。Fig.2は、それぞれの分光器を備えたEPMAの断面模式図である。

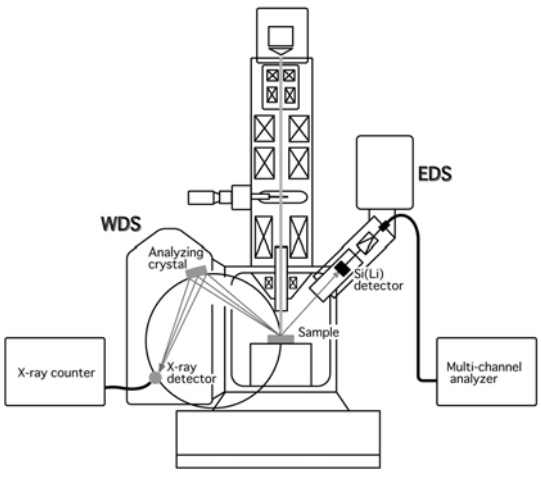

Fig. 2　Schematic illustration of EPMA system equipped with WDS and EDS

（WDSとEDSの違い）

それぞれのX線分光器によって得られるX線スペクトルと、その分析条件は分光器の特徴を反映した大きな違いがある。

WDSの場合、X線の波長分解能はEDSに比べて高いが、測定に必要な電子ビーム電流はEDSより二桁程度大きな量が必要であり、電子線照射によるダメージを受けやすい試料の場合には注意が必要となる。また、定性分析に要する時間は概ね数十分以上であり、EDSに比べて数十倍以上の時間を必要とする。

一方のEDSは構造的に試料からの特性X線を効率良く検出できることから、分光器としてのX線感度がWDSに比べて高く、SEM観察程度の比較的少ない電子ビーム電流による励起によっても分析が可能である。また、捕捉可能な全てのエネルギーのX線を同時に検出することから、定性分析結果を数分の短時間で得ることができる。ただし、X線波長の分解能はWDSより一桁以上悪いのが通例であり、複数の元素で構成される試料の場合には各元素の特性X線スペクトルを個別に分離できないことがあることから、分析結果に問題を生じる場合がある。

このように、分光器の種類によって一長一短があり、それぞれの特長に応じた使い方が必要となるが、分析に要する時間を除く分析能力（定性・定量に関する基本的な分析性能）はWDSが高いことから、分析精度が要求される場合にはWDSを用いることが多い。

1.4　EPMAによる定性分析、定量分析

（定性分析）

定性分析とは、分析対象の試料がどのような元素によって構成されているのかを調べる分析操作である。

EPMAによる定性分析では、加速電圧・ビーム電流を一定にした電子線を試料に照射し、発生した特性X線のスペクトルを測定することによって得られたスペクトルの情報をもとにして分析を行っている。

WDS又はEDSによって計測したX線スペクトルはコンピュータによりピーク位置（波長及びエネルギーに相当）の検出が行われ、検出したピーク位置とデータベースに記録されている各元素の特性X線波長との照合が行われる。照合の結果、複数のピーク位置と特性X線のエネルギーが一致する元素を試料に存在する元素として同定する。現在では、これら一連の動作をコンピュータが自動的に処理するようになっている。

（定量分析）

定量分析は試料を構成している各元素が、どの程度の割合（濃度）で含まれているのかを知るための分析操作である。

EPMAによる定量分析は元素濃度の明らかな標準試料からの特性X線強度と、未知試料からの特性X線強度とを比較することによって実現しており、基本的には次のような手法によって行っている。

最も基本となる定量分析法では、まず、測定対象となる元素ごとに濃度の異なる複数の標準試料を準備し、それぞれの濃度に於ける特性X線強度を測定して、濃度と特性X線強度との関係を求めて基準値とする。この基準値と未知試料から得られる、同じ種類の特性X線強度との比較によって未知試料の濃度を求めている。この分析方法を検量線法と呼び、最も確実で精度の高い定量分析法とされている。

しかし、この場合には未知試料の組成に近く、表面状態が同様である複数の濃度の標準試料が必要となり、任意の元素を定量分析する際には標準試料の準備が困難となる。

この不便さを解消するために、現在ではZAFと呼ばれる補正法を用いた定量分析が広く行われている。これにより、各元素に一つずつの標準試料があれば比較的精度の高い定量分析が可能となっている。

ZAFとは原子番号効果(Z)、吸収効果(A)、蛍光励起効果(F)を表し、それぞれ特性X線強度に変化を与え、標準試料に対する相対強度比に ”ずれ” をもたらす要素である。これらの要素について分析条件ごとに係数を求めて補正するのがZAF補正計算法であり、煩雑な計算を必要とするが、現在ではこれらの計算もコンピュータにより自動化されており、分析作業者は補正計算を意識すること無く定量分析結果を得ることができる。

EPMAによる定量分析に於いては、注意深く行えば概ね1%以内の誤差範囲で構成元素の定量を行うことも可能である。しかし、分析条件や未知試料と標準試料の構成元素の違い等への注意を怠ると、数%以上の誤差を生じる恐れもあることから、分析結果の妥当性を考慮しつつ分析作業を行わなければならない。

（半定量分析）

前述の定量分析法のほかに、更に簡便な分析手法として標準試料を必要としない半定量分析法がある。これは、未知試料から得られる構成元素ごとの特性X線波長と、その強度の情報のみにもとづいて定量結果を求めようというものである。

標準試料が無くても分析結果を得られるために非常に便利な手法ではあるが、濃度の基準となる情報を持たないために、得られた結果は保証される値とならない。このことから、一般的な定量分析と混同しないために半定量分析という呼称で区別されているが、元素組成比の目安程度には利用可能である。

また、EPMAによっては定性分析の結果から、半定量分析を実行可能な機能が付加されていることもある。この場合には過去の定性分析結果に対しても検出元素の大まかな組成比を知ることができることから、分析精度を要求しない場合には便利に活用できる。

（分析結果に対する注意点）

現在のEPMAでは、分析条件を設定して実行させると、コンピュータがほぼ自動的に測定と計算を行い、分析結果として出力するようになっている。このため、分析条件の設定や未知試料の状態、標準試料の選択等が不適当な場合であっても、何らかの分析結果が得られてしまう。しかし、そのようにして得られた分析結果の信頼性は低く、場合によっては未知試料の実体を全く反映しない結果となる場合もある。

これらのことからEPMAを用いて高い精度の分析結果を得るためには、測定原理や装置の仕組みを理解した上で、適切な分析条件や未知試料及び標準試料を用いて、慎重に分析操作を行う必要がある。

第２章　特性値および不確かさの算出法

標準物質の特性値は、鉄－クロム系及び鉄－ニッケル系合金について、それぞれ130個の試料から6個を選び、化学分析の結果から算出した。また、EPMAにおける不確かさおよび均質性を評価するために各候補標準物質について化学分析と同様130個の試料から6個を選び、それらの面内20ヶ所において、EPMAによる点分析による測定を行った。測定に供した試料は化学分析と同様である。通常の統計的手法[3-7]に基づいて、これらの結果から、特性値および不確かさを算出するとともに、分散分析により均質性について評価を行った。

開発するEPMA用標準物質の不確かさ（$u(W)$）は、化学分析による試料間のばらつきを含めた不確かさ（u_c）に、EPMA測定から求めた試料間、試料内の分析点間、及び繰り返し測定の分散から求めた平均値の不確かさ（$u(X)$）を加えたものとした。

$$u(W)=\sqrt{u^2(X)+u_c^2}$$

化学分析による試料間のばらつきを含めた不確かさ（$u(C)$）は3.2及び4.2に示してある。

また、EPMA測定から求める試料間、分析点間、及び繰り返し測定の分散は、以下の様にして算出できる。

EPMA測定値（試料i内の分析点jにおけるk回目のX線強度測定値をX_{ijk}とする）に対する分散分析結果をTable 1に示す。ここで、測定試料数はn_S、各試料の分析点はn_P、繰り返し測定数はn_Eである。

ここで繰り返し測定、分析点間、試料間の平均をそれぞれ以下のように表わした。

$$\overline{X}_{ij\bullet}=\frac{1}{n_E}\sum_{k=1}^{n_E}X_{ijk}\ 、\quad \overline{X}_{i\bullet\bullet}=\frac{1}{n_P}\sum_{j=1}^{n_P}X_{ij\bullet}\ 、\quad \overline{X}_{\bullet\bullet\bullet}=\frac{1}{n_S}\sum_{k=1}^{n_S}X_{i\bullet\bullet}$$

バックグラウンドの測定値をB_{ijk}とすると、正味のピークの強度は$(X_{ijk}-B_{ijk})$となる。

$(X_{ijk}-B_{ijk})$の不確かさは、バックグラウンドの分散をσ_B^2とすると以下のようになる。ここで、バックグランドのカウント数の分布はPoisson分布と考えられるので$\sigma_B^2=\overline{B}$としてもよい。

$$u^2(X_{ijk}-B_{ijk})=u^2(X_{ijk})+u^2(B_{ijk})$$
$$=\frac{s_S^2}{n_S}+\frac{s_P^2}{n_Sn_P}+\frac{s_E^2}{n_Sn_Pn_E}+\frac{\sigma_B^2}{n_Sn_Pn_E}$$
$$=\frac{s_S^2}{n_S}+\frac{s_P^2}{n_Sn_P}+\frac{s_E^2+\sigma_B^2}{n_Sn_Pn_E}$$

Table 1　Analysis of variance table

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Expectation of mean square
Variation between specimen	$n_Pn_E\sum_{i=1}^{n_S}(\overline{X}_{i\bullet\bullet}-\overline{X}_{\bullet\bullet\bullet})^2$	n_S-1	$\frac{n_Pn_E\sum_{i=1}^{n_S}(\overline{X}_{i\bullet\bullet}-\overline{X}_{\bullet\bullet\bullet})^2}{n_S-1}=V_S$	$s_E^2+n_Es_P^2+n_Pn_Es_S^2$
Variation between position	$n_E\sum_{i=1}^{n_S}\sum_{j=1}^{n_P}(\overline{X}_{ij\bullet}-\overline{X}_{i\bullet\bullet})^2$	$n_S(n_P-1)$	$\frac{n_E\sum_{i=1}^{n_S}\sum_{j=1}^{n_P}(\overline{X}_{ij\bullet}-\overline{X}_{i\bullet\bullet})^2}{n_S(n_P-1)}=V_P$	$s_E^2+n_Es_P^2$
Variation between measurement	$\sum_{i=1}^{n_S}\sum_{j=1}^{n_P}\sum_{k=1}^{n_E}(X_{ijk}-\overline{X}_{ij\bullet})^2$	$n_Sn_P(n_E-1)$	$\frac{\sum_{i=1}^{n_S}\sum_{j=1}^{n_P}\sum_{k=1}^{n_E}(X_{ijk}-\overline{X}_{ij\bullet})^2}{n_Sn_P(n_E-1)}=V_E$	s_E^2

一方、X線強度($X_{ijk}-B_{ijk}$)と合金元素濃度(W_{ijk})は定数Cによって

$X_{ijk}-B_{ijk}=CW_{ijk}$ と表されるから、W_{ijk}の分散($\sigma_{\overline{W}}^2$)は以下のようになる。

$$\sigma_{\overline{W}}^2=\frac{u^2(X_{ijk}-B_{ijk})}{C^2}=\frac{1}{C^2}\left(\frac{s_S^2}{n_S}+\frac{s_P^2}{n_S n_P}+\frac{s_E^2+\sigma_B^2}{n_S n_P n_E}\right)$$

よって、EPMA測定による標準不確かさ$u(X)$は下式のようになる。

$$u(X)=\sqrt{\frac{1}{C^2}\left(\frac{s_S^2}{n_S}+\frac{s_P^2}{n_S n_P}+\frac{s_E^2+\sigma_B^2}{n_S n_P n_E}\right)}$$

なお、Cは下式で与えられる定数である。

$$C=\frac{\overline{X}-\overline{B}}{W_0}$$

$\overline{X}$ ：X線強度の平均値　$\overline{B}$ ：バックグランドの平均値

W_0：化学分析により得られた試料の特性値

第３章　鉄－クロム、鉄－ニッケル合金標準物質

3.1　候補標準物質の作製

3.1.1　候補標準物質の選定

各種耐食性および耐熱性材料の主要合金元素であるクロムおよびニッケルのEMPAによる定量分析への応用を目的とするために、本候補標準物質では、目標とする合金元素濃度をTable 2に示す通り10水準とした。なお、本報告では、各合金について以下に示す通りカッコ内の略号を用いる。Fig.3に示す相図[8]から分かるように、低ニッケル含有合金では、オーステナイト相が不安定で2相混合組織となるため、炭素とマンガンを添加して焼き入れ性を向上させると共に単相となるようにした。またFe-10%Cr合金は均一な組織を得ることが困難なため、Table 1に示すような目標組成を決定した。

候補標準物質は住友金属テクノロジー（株）において作製された。

Table 2　Composition and content of Fe-Cr and Fe-Ni reference materials (mass%)

Fe－Cr alloy Cr content	5 （R1）	15 （R2）	20 （R3）	30 （R4）	40 （R5）
Fe－Ni alloy Ni content	5 （N1）	10 （N2）	20 （N3）	40 （N4）	60 （N5）

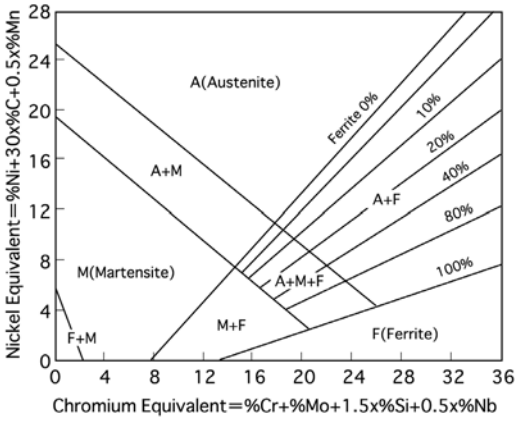

Fig. 3　Schaeffler diagram

3.1.2　鉄－クロム合金の調製方法

(1) 工程の概要

目的の合金成分に調合した原料を溶解して造塊（インゴット製造）し、これに鍛造、圧延および各種熱処理を施すことによって濃度の均一な候補標準物質を作製した。これらの製造工程の概略をFig.4に示す。また、鉄－クロム候補標準物質の記号と目標溶解成分をTable 3に示す。

(2) 溶解原料

非金属介在物の生成を抑制し且つ高純度標準物質を作製するために、Table 4に示す高純度主成分原料を準備すると共に、溶解時の酸化物生成抑制のため微量の炭素添加を行い脱酸を強化することとした。これらを所定の成分に調合、溶解してインゴットを製造した。

(3) 合金の溶解方法

鉄－炭素、鉄－クロムおよび鉄－ニッケル系の何れの合金共に、次のような溶解炉と坩堝を用いて溶解し、インゴットを製造した。

使 用 炉：50kg高周波真空誘導溶解炉

使用坩堝：カルシア(CaO)坩堝、

ϕ_{out} 190mm×ϕ_{in}160mm×h 300mm

鋳型寸法：φ140mm×h 230mm、30kg

(4) 鋳塊切断・スラブ切り出し

何れの成分系の鋳塊共に、凝固偏析の著しい鋳塊中心部を除いた箇所から鍛造に供するスラブを採取した。鋳塊からの採取状況をFig.5に模式的に示す。

Table 3　Composition and content of Fe-Cr candidate reference materials（mass %）

	Cr	C	Fe
R 1	5.00	0.030	Bal.
R 2	15.00	0.030	Bal.
R 3	20.00	0.035	Bal.
R 4	30.00	0.035	Bal.
R 5	40.00	0.040	Bal.

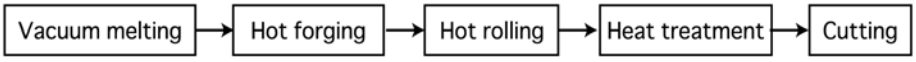

Fig.4　Manufacturing procedure

Table 4　Raw materials for the production of Fe-Cr alloy ingot (mass%)

Component	Material	C	S	P	Si	Mn	Cu	N	O
Iron	Electrolytic iron	0.001	0.0001	＜0.001	＜0.0005	0.0001	0.0024	0.0003	0.003

Component	Material	C	Si	S	Al	Fe	O
Chromium	Electrolytic chromium	0.002	0.001	0.001	0.001	0.140	0.035
Carbon	Graphite	High-purity graphite					

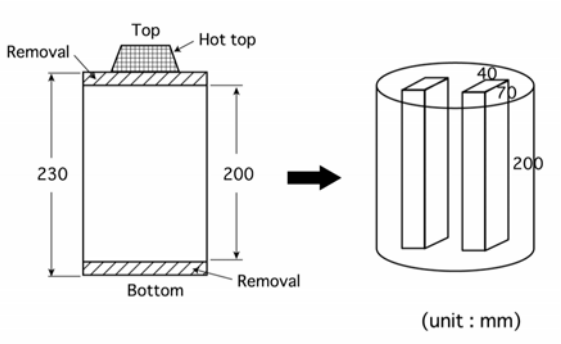

Fig.5　Sampling from ingot

(5) スラブ鍛造

圧延板の試料を作製するために、鋳塊スラブを、それぞれ、Fig.5に示した以下の寸法に切断後、熱間鍛造した。

加熱温度　　：1,200℃　×　1 時間

圧延板用寸法：(T)70 mm×(W)40 mm×(L)200 mm

⇩

(T)20 mm×(W)40 mm×(L)700mm

(鍛造比； 3.5)　計 2 P

(6) 鍛造材の切断

熱間圧延に供するために、上記スラブ鍛造材を二分割した。

鍛造材切断寸法：(T)20mm×(W)40mm×(L)700mm

⇩

(T)20mm×(W)40mm×(L)350mm

計 4 P

(7) 鍛造材の熱間圧延

板用スラブ鍛造材を、以下の条件で熱間圧延した。

加熱温度：1,200℃×1時間

圧延寸法：(T)20mm×(W)40mm×(L)350 mm

⇩《2パス圧延；50% red.／パス》

(T) 5mm×(W)70mm×(L)700mm

計 4 P

(8) 試料の切り出し

スラブから測定面（約4×10mm）が圧延方向に垂直な断面になるように約4×10×15mmの大きさの試料として切り出し、切り出し位置がわかるように番号を振った。

3.1.3　鉄－クロム合金の分析評価結果

Table 5に鉄－クロム合金の化学分析結果を示す。また、ミクロ組織観察の結果をFig.6に示す。

EPMA線分析によるクロム濃度の均一性を確かめるためのEPMA線分析の結果の一例をFig.7に示すが、供試材すべての場所間におけるクロム濃度の均一性は極めて優れていることを確認した。

3.1.4　鉄－ニッケル合金の調製方法

鉄－ニッケル候補標準物質の記号と目標溶解成分をTable 6に示す。

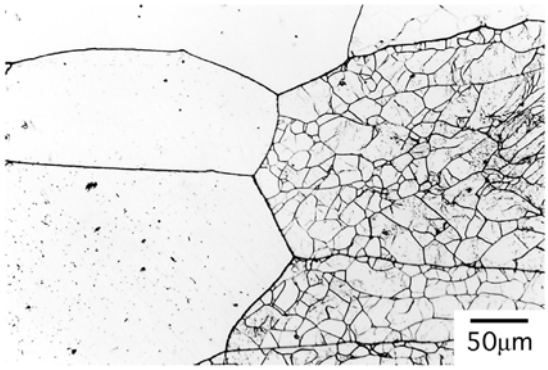

Fig. 6　Microstructure of R3(Fe-20mass%Cr)（ Optical microscope image）

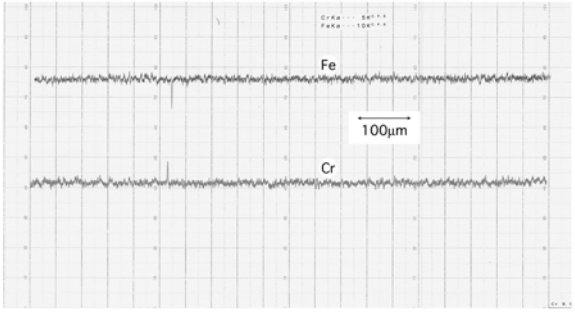

Fig. 7　EPMA line analysis of R3(Fe-20mass%Cr)

Table 5　Chemical analysis of Fe-Cr alloys（mass%）

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	solAl	insolAl	Cu	O
R1	0.013	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	4.99	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.005
R2	0.005	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	14.97	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.005
R3	0.004	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	19.89	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.008
R4	0.009	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	29.94	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.009
R5	0.014	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	39.91	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.012

Table 6　Composition and content of Fe-Ni candidate reference materials（mass%）

	Ni	C	Mn	Fe
N 1	5.00	0.40	0.75	Bal.
N 2	10.00	0.20	0.75	Bal.
N 3	20.00	0.40	0.75	Bal.
N 4	40.00	0.040	－	Bal.
N 5	60.00	0.040	－	Bal.

Table 7　Raw materials for the production of Fe-Ni alloy ingot (mass%)

Component	Material	Ni + Co	Co	Cu	Pb	O
Nickel	Electrolytic nickel	99.98	0.002	0.0010	0.0012	0.002

Component	Material	C	Si	P	S	Fe	O	Others
Carbon	High-purity graphite							
Manganese	Electrolytic manganese	0.003	0.001	0.001	0.025	0.001	－	Mn:Remains

(1) 溶解原料

前述の鉄－クロム合金と同様に、非金属介在物の生成を抑制し且つ高純度標準物質を作製するために、Table 7に示す高純度主成分原料を準備すると共に、溶解時の酸化物生成を抑制するため微量の炭素を添加して脱酸を行うこととした。さらに、低ニッケル含有鋼ではオーステナイト相が不安定なため熱間圧延後冷却過程でα＋γの二相組織が形成され、これによる元素分配が懸念されるため炭素含有量を増すと共にマンガンを少量添加して焼き入れ性を向上させる成分系とした。これらを所定の成分に調合、溶解してインゴットを製造した。

(2) その他の試作条件

合金の溶解、鋳塊切断・切り出し、鍛造および圧延条件などは、鉄－クロム系合金作製時と同じである。

さらに、ニッケル含有量を5%および10%目標に溶解した供試材N1および供試材N2 に関しては、熱間圧延の冷却過程で生じるであろう相分離を解消させるための後熱処理(1200℃×20Hr→IQ)を施した。また、N3に関しては、同様に、800℃×15min→IQを実施した（IQ：氷＋食塩水)。

3.1.5　鉄－ニッケル合金の分析評価結果

Table 8に鉄－ニッケル合金の化学分析結果を示す。ミクロ組織観察結果をFig.8、EPMA線分析による元素偏析状況を調査した結果の1例を、Fig.9に示す。

EPMA線分析によるニッケル濃度均一性は、供試材N1～3で僅かに場所間における濃度偏析が存在したが、これら供試料は、EPMA分析の標準物質として十分使用できるものと判断された。

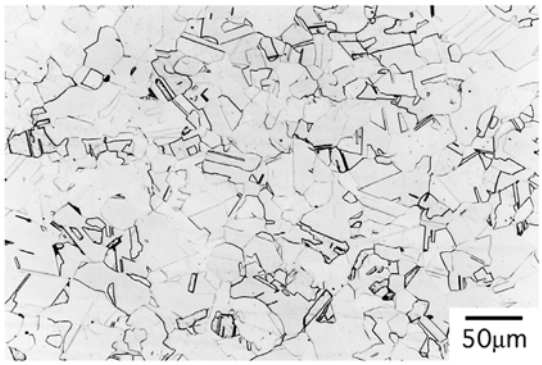

Fig. 8　Microstructure of N4(Fe-40mass%Ni)（Optical microscope image）

Table 8　Chemical analysis of Fe-Ni alloys（mass%）

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	solAl	insolAl	Cu	O
N1	0.37	0.007	0.75	<0.001	<0.001	5.01	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	0.001
N2	0.17	0.002	0.76	<0.001	<0.001	10.01	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.001
N3	0.30	0.003	0.76	<0.001	<0.001	20.03	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
N4	0.018	0.002	0.001	<0.001	<0.001	39.54	0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.002
N5	0.021	0.002	0.001	<0.001	<0.001	59.53	0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.002

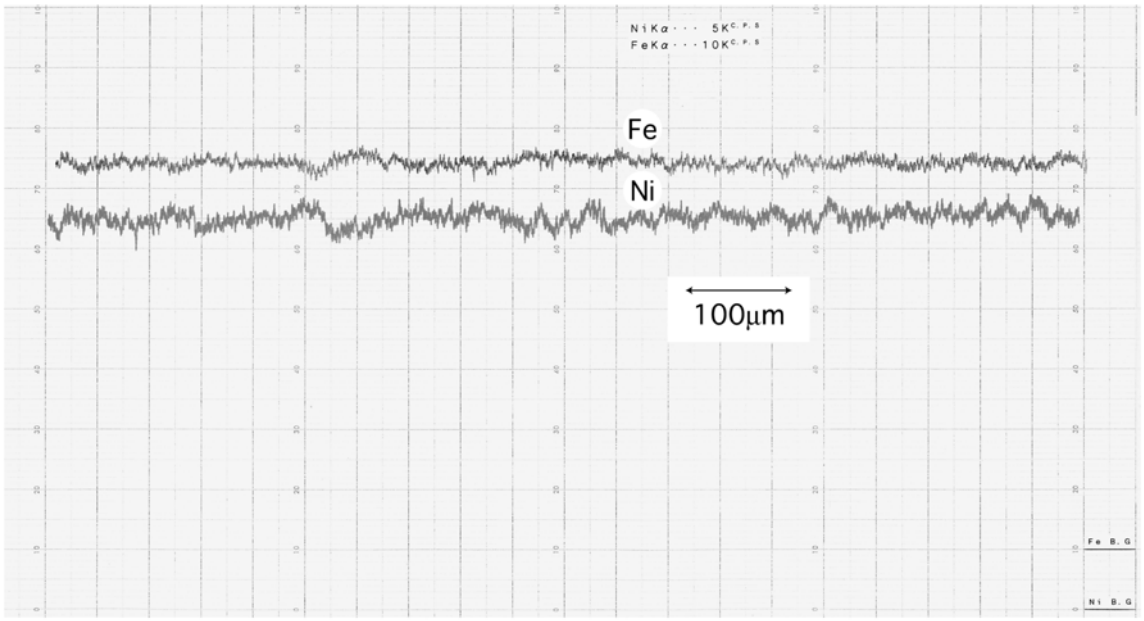

Fig. 9　EPMA line analysis of N4(Fe-40mass%Ni)

3.2　化学分析

3.2.1　鉄－クロム合金中のクロムの滴定法による分析

(1) 概要

JIS G 1217-1992[9]及びJIS G 1313-2000[10]附属書1の方法を基に、一部変更して実施した。過マンガン酸カリウム滴定液の代わりに二クロム酸カリウム滴定液を用いた。クロム標準液を基準として鉄－クロム合金（クロムの質量分率5%～40%の5水準に対して各6試料）中のクロムの質量分率を求めた。クロム標準液を基準とすることによって、滴定の終点決定に伴うバイアスを除くことができた。なお、試料由来の物質で、本法の酸化還元に妨害を与える微量成分（マンガンを除く）が存在する場合には、本法の結果は当然その影響を受けたものになるが、今回妨害するほどには含まれていないと考えられる。いずれの試料についても、バナジウムの含有量は0.005%以下であり、その妨害は無視できた。

なお、結果は同一水準内の6試料に対する平均値とし、これらの6試料間のばらつきを含めた不確かさを見積もった。

(2) 分析手順

「試料」、「全操作標準(全ST)」（試料の代わりに1000 mg/kgクロム標準液を用いる）、「全操作ブランク（全BL）」（試料のないことのみが「試料」と相違）、「滴定標準(滴ST)」（1000mg/kgクロム標準液を用いて滴定段階のみ実施）、「滴定ブランク（滴BL）」（滴定段階のみのブランク）の5種類を測定した。各々の検体数は、概ね、各々6、4、4、4、4であった。

試料に硫酸（1+4）40mL、りん酸5mLを加えて加熱分解した。硝酸（70%）3mLを加えて煮沸した。放冷後、ろ紙5種Bを用いてろ過した。残さ処理後、主液と合わせ、一定濃度（約1000mg/L）に希釈した。これを10mL分取し、硫酸濃度を調整した。過マンガン酸カリウム溶液（2%）1滴、硝酸銀溶液（0.5%）10mLを加えて加熱し、

煮沸し始めたら過硫酸アンモニウム水溶液（25%）20mLを加えてCr(III)、Mn(II)を酸化するとともに、過剰の過硫酸アンモニウムを分解した。塩酸（1＋3）5mLを加え、煮沸して過マンガン酸イオンを分解した。加熱を止め、液量を300mLとした後、冷却した。

滴定は、0.1-mol/L硫酸アンモニウム鉄(II)を過剰に加え、0.067-mol/L二クロム酸カリウム滴定液で逆滴定した。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬とした。終点付近は0.005mL単位で滴定し、目視によって紫色が認められたはじめての点を終点とした。

(3) 計算方法

結果の計算は、以下のステップ１～５の計算方法に従った。

ステップ１：Cr(VI)滴定液とFe(II)溶液の濃度比を計算する。

「全操作ブランク」と「滴定ブランク」の間に差が認められないので、両者の全データを用いて$V_{Fe(II)}$(BL)/$V_{Cr(VI}$(BL)の平均値から $C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$ を計算した。

$C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)} = V_{Fe(II)}(BL)/V_{Cr(VI)}(BL)$

ステップ２：ステップ１の計算結果と「滴定標準」の結果から「全操作標準」の濃度を計算する。

「滴定標準」でCr(VI)滴定液とFe(II)溶液を標定し、それを用いて「全操作標準」の濃度を求めることに相当する。すなわち、「滴定標準」の結果から$C_{Fe(II)}$に相当するC(Tit-Std-Cr)/AM(Tit-Std-Cr)×f1の平均値を計算し、「全操作標準」の結果からAM(All-Std-Cr)×f2の平均値を計算し、「全操作標準」の濃度C(All-Std-Cr)を求めた。

C(All-Std-Cr)=C(Tit-Std-Cr)/AM(Tit-Std-Cr)×f1×AM(All-Std-Cr)×f2、

f1=M(Tit-Std-Cr)/[$V_{Fe(II)}$(Tit-Std)－($C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$)×$V_{Cr(VI)}$(Tit-Std)]、

f2=[$V_{Fe(II)}$(All-Std)－($C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$)×$V_{Cr(VI)}$(All-Std)]/M(All-Std-Cr)、

Tit-Std-Cr標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf1の不確かさに相当しており、All-Std-Cr標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf2の不確かさに相当している。

ステップ３：ステップの計算結果と「滴定標準」の結果から「試料」のクロム量を計算する。

「滴定標準」でCr(VI)滴定液とFe(II)溶液を標定し、それを用いて「試料」の濃度を求めることに相当する。すなわち、「滴定標準」の結果から$C_{Fe(II)}$に相当するC(Tit-Std-Cr)/AM(Tit-Std-Cr)×f1の平均値を計算し（既にステップ２で計算済み）、「試料」の結果からAM(Sample-Cr)×[f3×M(Sample-Cr)]/1000の平均値を計算し、「試料」のクロム量Amount(Sample-Cr)を求めた。

Amount(Sample-Cr)=C(Sample-Cr)×M(Sample-Cr)/ 1000

=C(Tit-Std-Cr)/AM(Tit-Std-Cr)×f1×AM(Sample-Cr)×[f3×M(Sample -Cr)]/1000、

f1 = M(Tit-Std-Cr)/[$V_{Fe(II)}$(Tit-Std)－($C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$)×$V_{Cr(VI)}$(Tit-Std)]、

f3×M(Sample-Cr) = [$V_{Fe(II)}$(Sample)－($C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$)×$V_{Cr(VI)}$(Sample)]、

Tit-Std-Cr標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf1の不確かさに相当しており、Sample-Cr溶液に対する滴定結果の繰り返し性はf3の不確かさに相当している。

ステップ４：鉄－クロム合金試料中のクロムの質量分率を求める。

ステップ３の計算結果Amount(Sample-Cr)から分取率を考慮した(mass of Sample FeCr)を用いて、鉄－クロム合金試料中のクロムの質量分率を求めた。ここで鉄－クロム合金試料の密度を用いて、浮力補正を行った。さらにステップ２で求めたC(All-Std-Cr)がクロム標準液の濃度C(Tit-Std-Cr)とわずかに食い違っているのは、「全操作標準」と「滴定標準」の間で滴定時の溶液組成が少し違うことに由来する滴定終点のバイアスがあるためと考えて、補正（Cr質量分率と補正Cr質量分率の間の差）を行った。

Mass fraction of Cr in Sample FeCr (%)

= Amount(Sample-Cr) / (mass of Sample FeCr)×100×[C(Tit-Std-Cr) / C(All-Std-Cr)]

= [C(Sample-Cr)×M(Sample-Cr)/1000] / (mass of Sample FeCr)×100×[C(Tit-Std-Cr) / C(All-Std-Cr)]

ステップ５：不確かさの見積もりを行う。

ステップ１で求めた$C_{Cr(VI)}/C_{Fe(II)}$の不確かさは実質的に影響しない。また、C(All-Std-Cr)とクロム標準液の濃度C(Tit-Std-Cr)の違いをステップ４で補正するので（この補正に対する不確かさは無視できると考えた）、ステップ２で求めた「滴定標準」の繰り返し性に対応するf1の不確かさも実質的に影響しない（極論すれば、「滴定標準」は必要ないことにもなるが、バイアスの程度を知るための意味はある）。秤量に関する不確かさは、ここでは他の不確かさに比べて小さいので考慮しない。

したがって、

・クロム標準液の濃度C(Tit-Std-Cr)の標準不確かさ

・「全操作標準」の繰り返し性（平均値に対する標準偏差）

・「試料」の繰り返し性（単一試料に対する標準偏差）

・クロム標準液のクロムの原子量の標準不確かさ
・「試料」のクロムの原子量の標準不確かさ
の５要因について考慮する。ステップ１～４の計算式の構造から考えて、合成標準不確かさを求めるためには相対値の自乗和の平方根を計算すればよい。

(4) 不確かさの計算結果

Cr分析（Cr－5%　分析）:
クロム標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
クロム標準液中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity)、
All-Std-Crの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.026% (d.f. = 3)、
Sample-Crの滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.065% (d.f. = 5)、
試料中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.001)^2 + (0.026)^2 + (0.065)^2 + (0.001)^2 = (0.086\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）:
$\nu_{eff} = 0.086^4/(0.05^4/\infty + 0.001^4/\infty + 0.026^4/3 + 0.065^4/5 + 0.001^4/\infty) = 14.7 \text{--->} 14$ (k =2.14)
結果：Crの質量分率(%) =4.998% (u_c = 0.004%、 effective d.f. = 14) <--- FeCr合金（Cr 5%）

Cr分析（Cr－15%　分析）:
クロム標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
クロム標準液中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity)、
All-Std-Crの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.012% (d.f. = 3)、
Sample-Cr の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.036% (d.f. = 5)、
試料中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.001)^2 + (0.012)^2 + (0.036)^2 + (0.001)^2 = (0.063\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）:
$\nu_{eff} = 0.063^4/(0.05^4/\infty + 0.001^4/\infty + 0.012^4/3 + 0.036^4/5 + 0.001^4/\infty) = 45.9 \text{--->} 45$ (k =2.02)
結果：Crの質量分率(%) = 14.964% (u_c = 0.009%、effective d.f.=45) <--- FeCr合金（Cr 15%）

Cr分析（Cr－20%　分析）:
クロム標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
クロム標準液中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity)、
All-Std-Crの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.033% (d.f. = 3)、
Sample-Cr の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.035% (d.f. = 5)、
試料中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.001)^2 + (0.033)^2 + (0.035)^2 + (0.001)^2 = (0.069\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）:
$\nu_{eff} = 0.069^4/(0.05^4/\infty + 0.001^4/\infty + 0.033^4/3 + 0.035^4/5 + 0.001^4/\infty) = 32.6 \text{--->} 32$ (k =2.04)
結果: Crの質量分率(%) = 19.865% (u_c = 0.014%、effective d.f.=32) <--- FeCr合金（Cr 20%）

Cr分析（Cr－30%　分析）:
クロム標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
クロム標準液中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity)、
All-Std-Crの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.054% (d.f. = 3)、
Sample-Cr の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.029% (d.f. = 5)、
試料中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.001)^2 + (0.054)^2 + (0.029)^2 + (0.001)^2 = (0.079\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）:
$\nu_{eff} = 0.079^4/(0.05^4/\infty + 0.001^4/\infty + 0.054^4/3 + 0.029^4/5 + 0.001^4/\infty) = 13.1 \text{--->} 13$ (k =2.16)
結果：Crの質量分率(%) = 29.837% (u_c = 0.024%、effective d.f.=13) <--- FeCr合金（Cr 30%）

Cr分析（Cr－40%　分析）:
クロム標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
クロム標準液中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity)、
All-Std-Crの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.049% (d.f. = 3)、

Table 9　Quantitative chemical analysis of Cr in Fe-Cr alloys

Specimen №		Cr content (mass%)
R1-001		5.002
R1-026		4.999
R1-051		5.001
R1-073		5.002
R1-101		5.000
R1-129		4.993
	mean=	4.999
	stdev=	0.003
	RSD(%)=	0.065

(Final result)
Correcting Cr content (mass%)
4.998

Specimen №		Cr content (mass%)
R2-001		14.970
R2-026		14.966
R2-051		14.969
R2-073		14.964
R2-101		14.956
R2-129		14.961
	mean=	14.964
	stdev=	0.005
	RSD(%)=	0.036

(Final result)
Correcting Cr content (mass%)
14.964

Specimen №		Cr content (mass%)
R3-001		19.856
R3-026		19.853
R3-051		19.855
R3-073		19.862
R3-101		19.841
R3-129		19.852
	mean=	19.853
	stdev=	0.007
	RSD(%)=	0.035

(Final result)
Correcting Cr content (mass%)
19.865

Specimen №		Cr content (mass%)
R4-001		29.821
R4-026		29.834
R4-051		29.812
R4-073		29.816
R4-101		29.816
R4-129		29.809
	mean=	29.818
	stdev=	0.009
	RSD(%)=	0.029

(Final result)
Correcting Cr content (mass%)
29.837

Specimen №		Cr content (mass%)
R5-001		39.669
R5-026		39.664
R5-051		39.665
R5-073		39.661
R5-101		39.692
R5-129		39.714
	mean=	39.678
	stdev=	0.021
	RSD(%)=	0.053

(Final result)
Correcting Cr content (mass%)
39.691

Sample-Cr の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.053% (d.f. = 5)、
試料中のクロムの原子量の相対標準不確かさ：
0.001% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.001)^2 + (0.049)^2 + (0.053)^2 + (0.001)^2 = (0.088\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）：
$\nu_{eff} = 0.088^4/(0.05^4/\infty + 0.001^4/\infty + 0.049^4/3 + 0.053^4/5 + 0.001^4/\infty) = 17.1 \text{---} > 17$ (k =2.11)
結果：Crの質量分率(%) = 39.691% (u_c = 0.035%、effective d.f.=17) <--- FeCr合金 (Cr 40%)

拡張不確かさを示す場合に用いる包含係数kについては、2を採用することとした。

(5) 定量結果

滴定法による鉄－クロム合金中のクロムの定量分析の結果をTable 9に示す。

3.2.2　鉄－ニッケル合金中のニッケルの滴定法による分析

(1) 概要

JIS G 1216-1997附属書２[11]の方法を基に、一部変更して実施した。金属亜鉛から調製した亜鉛標準液を基準とする代わりに、ニッケル標準液を基準として鉄ニッケル合金（ニッケルの質量分率5%～60%の5水準に対して各6試料）中のニッケルの質量分率を求めた。それによって、滴定の終点決定に伴うバイアスを除くことができた。また、ろ液中に残存するニッケル量の補正を行った。潜在的にはパラジウムは妨害する可能性があるが、通常妨害するほどには含まれていないので、今回定量は行わなかった。

なお、結果は同一水準内の6試料に対する平均値とし、それらの6試料間のばらつきを含めた不確かさを見積もった。

(2) 分析手順

「試料」、「全操作標準(全ST)」（試料の代わりに1000 mg/kg ニッケル標準液を用いる）、「全操作ブランク(全BL)」（試料のないことのみが「試料」と相違）、「滴定標準(滴ST)」（1000 mg/kg ニッケル標準液を用いて滴定段階のみ実施）、「滴定ブランク（滴BL）」（滴定段階のみのブランク）の5種類を測定した。各々の検体数は、概ね、各々6、4、2、4、3であった。

試料に塩酸10mL、硝酸（70%）5mLを加えて加熱分解し、静かに濃縮乾固した。放冷後、塩酸（1+1）20mLを加えて塩類を溶解した。塩類溶解後、ろ紙5Bを用いてろ過した。残さ処理後、主液と合わせ、一定濃度（約1000 mg/L）に希釈した。これを10mL分取し、ジメチルグリオキシムを加えて沈殿を作った。沈殿をろ紙5Aでろ過した。ろ液と洗浄液中のニッケルは、誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。ろ紙上の沈殿を溶解し、必要ならば濃縮して滴定に供した。

滴定は、0.02-mol/L EDTAを過剰に加え、自動滴定装置を用いて0.02-mol/L亜鉛滴定液で逆滴定した。pHは5.5±0.2で、XOを指示薬とした。終点付近は0.01 mL単位で滴定し、滴定曲線の最大変化の測定点を終点とした。

(3) 計算方法

結果の計算は、以下のステップ１～５の計算方法に従った。

ステップ１：亜鉛滴定液とEDTA溶液の濃度比を計算する。

「全操作ブランク」と「滴定ブランク」の間に差が認められないので、両者の全データを用いて
V_{EDTA}(BL)/ V_{Zn}(BL)の平均値からC_{Zn}/C_{EDTA} を計算した。

$C_{Zn}/C_{EDTA} = V_{EDTA}(BL)/V_{Zn}(BL)$

ステップ２：ステップ１の計算結果と「滴定標準」の結果から「全操作標準」の濃度を計算する。

「滴定標準」で亜鉛滴定液とEDTA溶液を標定し、それを用いて「全操作標準」の濃度を求めることに相当する。すなわち、「滴定標準」の結果からC_{EDTA}に相当するC(Tit-Std-Ni)/AM(Tit-Std-Ni)×f1の平均値を計算し、「全操作標準」の結果からAM(All-Std-Ni)×f2の平均値を計算し、「全操作標準」の濃度C(All-Std-Ni)を求める。さらにニッケル錯体の沈殿を除いた後のろ液中に残存するニッケル量を補正して、「全操作標準」のろ液残存補正濃度C(All-Std-Ni/Filt-corr) を求める。

C(All-Std-Ni) = C(Tit-Std-Ni)/AM(Tit-Std-Ni)×f1×AM(All-Std-Ni)×f2、

f1 = M(Tit-Std-Ni)/[V_{EDTA}(Tit-Std)－(C_{Zn}/C_{EDTA})×V_{Zn}(Tit-Std)]、

f2 = [V_{EDTA}(All-Std)－(C_{Zn}/C_{EDTA})×V_{Zn}(All-Std)]/M(All-Std-Ni)、

C(All-Std-Ni/Filt-corr) = C(All-Std-Ni) + Filt-corr(All-Std-Ni)、

Tit-Std-Ni標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf1の不確かさに相当しており、All-Std-Ni標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf2の不確かさに相当している。

ステップ３：ステップ１の計算結果と「滴定標準」の結果から「試料」のニッケル量を計算する。

「滴定標準」で亜鉛滴定液とEDTA溶液を標定し、そ

れを用いて「試料」の濃度を求めることに相当する。すなわち、「滴定標準」の結果からC_{EDTA}に相当するC(Tit-Std-Ni)/ AM(Tit-Std-Ni)×f1の平均値を計算し（既にステップ２で計算済み)、「試料」の結果からAM(Sample-Ni)×[f3×M(Sample-Ni)]/1000の平均値を計算し、「試料」のニッケル量Amount（Sample-Ni）を求める。さらにニッケル錯体の沈殿を除いた後のろ液中に残存するニッケル量を補正して、「試料」のろ液残存補正ニッケル量Amount(Sample-Ni/Filt-corr) を求める。

Amount(Sample-Ni)= C(Sample-Ni)×M(Sample-Ni)/1000
= C(Tit-Std-Ni)/AM(Tit-Std-Ni)×f1×AM(Sample-Ni)
×[f3×M(Sample- Ni)]/1000、

f1 = M(Tit-Std-Ni)/[V_{EDTA}(Tit-Std)－(C_{Zn}/C_{EDTA})×V_{Zn}(Tit-Std)]、

f3×M(Sample-Ni) = [V_{EDTA}(Sample)－(C_{Zn}/C_{EDTA})×V_{Zn}(Sample)]、

Amount(Sample-Ni/Filt-corr) [= C(Sample-Ni/Filt-corr)×M(Sample-Ni)/1000]
= Amount(Sample-Ni) + Filt-corr(Sample-Ni)、

Tit-Std-Ni標準液に対する滴定結果の繰り返し性はf1の不確かさに相当しており、Sample-Ni溶液に対する滴定結果の繰り返し性はf3の不確かさに相当している。

ステップ４：鉄－ニッケル合金試料中のニッケルの質量分率を求める。

ステップ３の計算結果Amount(Sample-Ni/Filt-corr) から分取率を考慮した（mass of Sample FeNi）を用いて、鉄－ニッケル合金試料中のニッケルの質量分率を求める。ここで鉄－ニッケル合金試料の密度を用いて、必要であれば浮力補正を行う。さらにステップ２で求めたC(All-Std-Ni/ Filt-corr)がニッケル標準液の濃度C(Tit-Std-Ni)とわずかに食い違っているのは、「全操作標準」と「滴定標準」の間で滴定時の溶液組成が少し違うことに由来する滴定終点のバイアスがあるためと考えて、補正（Ni質量分率と補正Ni質量分率の間の差）を行う。

Mass fraction of Ni in Sample FeNi (%)
=Amount(Sample-Ni/Filt-corr) / (mass of Sample FeNi)
×100×[C(Tit-Std-Ni) / C(All-Std-Ni/Filt- corr)]
= [C(Sample-Ni/Filt-corr)×M(Sample-Ni)/1000] /
(mass of Sample FeNi)×100×[C(Tit-Std-Ni) /
C(All -Std-Ni/Filt-corr)]

ステップ５：不確かさの見積もりを行う。

ステップ１で求めたC_{Zn}/C_{EDTA}の不確かさは実質的に影響しない。また、C(All-Std-Ni/Filt-corr)とニッケル標準液の濃度C(Tit-Std-Ni)の違いをステップ４で補正するので、ステップ２で求めた「滴定標準」の繰り返し性に対応するf1の不確かさも実質的に影響しない（極論すれば、「滴定標準」は必要ないことにもなるが、バイアスの程度を知るための意味はある)。さらに、ニッケル錯体の沈殿を除いた後のろ液中に残存するニッケル量の補正量の不確かさは、補正量がわずかであるので実質的に影響しない。秤量に関する不確かさは、ここでは他の不確かさに比べて小さいので考慮しない。

したがって、

・ニッケル標準液の濃度C(Tit-Std-Ni）の標準不確かさ
・「全操作標準」の繰り返し性（平均値に対する標準偏差）
・「試料」の繰り返し性（単一試料に対する標準偏差）
・ニッケル標準液のニッケルの原子量の標準不確かさ
・「試料」のニッケルの原子量の標準不確かさ

の5要因について考慮する。ステップ１～４の計算式の構造から考えて、合成標準不確かさを求めるためには相対値の自乗和の平方根を計算すればよい。

(4) 不確かさの計算結果

Ni分析（Ni－5%　再分析）：
ニッケル標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
ニッケル標準液中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：0.000% (d.f. = infinity)、
All-Std-Niの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.086% (d.f. = 3)、
Sample-Niの滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.071% (d.f. = 5)、
試料中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：
0.000% (d.f. = infinity).

u_c^2(相対%) = $(0.05)^2$ + $(0.000)^2$ + $(0.086)^2$ + $(0.071)^2$ + $(0.000)^2$ = $(0.122\%)^2$;

有効自由度（effective d.f.）：

ν_{eff} = $0.122^4/(0.05^4/\infty + 0.000^4/\infty + 0.086^4/3 + 0.071^4/5 + 0.000^4/\infty)$ = 9.5 ---> 9　(k =2.26)

結果：Niの質量分率(%) = 5.039% (u_c = 0.006%、effective d.f. = 9) <--- FeNi合金(Ni 5%)

Ni分析（Ni－10%　再分析）：
ニッケル標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
ニッケル標準液中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：0.000% (d.f. = infinity)、
All-Std-Niの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.014% (d.f. = 3)、

Sample-Niの滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.208% (d.f. = 5)、
試料中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：
0.000% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.000)^2 + (0.014)^2 + (0.208)^2 + (0.000)^2 = (0.214\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）：
$\nu_{eff} = 0.214^4/(0.05^4/\infty + 0.000^4/\infty + 0.014^4/3 + 0.208^4/5 + 0.000^4/\infty) = 5.6$ ---> 5　(k =2.57)
結果：Niの質量分率(%) = 10.053% (u_c = 0.022%、effective d.f. = 5) <--- FeNi合金(Ni 10%)

Ni分析（Ni－20%　分析）：
ニッケル標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
ニッケル標準液中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：0.000% (d.f. = infinity)、
All-Std-Niの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.074% (d.f. = 3)、
Sample-Niの滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.170% (d.f. = 5)、
試料中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：
0.000% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.000)^2 + (0.074)^2 + (0.170)^2 + (0.000)^2 = (0.192\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）：
$\nu_{eff} = 0.192^4/(0.05^4/\infty + 0.000^4/\infty + 0.074^4/3 + 0.170^4/5 + 0.000^4/\infty) = 7.7$ ---> 7　(k =2.36)
結果：Niの質量分率(%) = 20.022% (u_c = 0.038%、effective d.f. = 7) <--- FeNi合金(Ni 20%)

Ni分析（Ni－40%　分析）：
ニッケル標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
ニッケル標準液中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：0.000% (d.f. = infinity)、
All-Std-Niの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.039% (d.f. = 3)、
Sample-Ni の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.095% (d.f. = 5)、
試料中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：
0.000% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.000)^2 + (0.039)^2 + (0.095)^2 + (0.000)^2 = (0.114\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）：
$\nu_{eff} = 0.114^4/(0.05^4/\infty + 0.000^4/\infty + 0.039^4/3 + 0.095^4/5 + 0.000^4/\infty) = 9.9$ ---> 9　(k =2.26)
結果：Niの質量分率(%) = 39.916% (u_c = 0.046%、effective d.f. = 9) <--- FeNi合金(Ni 40%)

Ni分析（Ni－60%　再分析）：
ニッケル標準液の濃度の相対標準不確かさ：
0.05% (d.f. = infinity)、
ニッケル標準液中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：0.000% (d.f. = infinity)、
All-Std-Niの滴定結果の繰り返し性（平均値に対して）（相対値）：0.013% (d.f. = 3)、
Sample-Ni の滴定結果の繰り返し性（単一測定に対して）（相対値）：0.090% (d.f. = 5)、
試料中のニッケルの原子量の相対標準不確かさ：
0.000% (d.f. = infinity).
u_c^2(相対%) = $(0.05)^2 + (0.000)^2 + (0.013)^2 + (0.090)^2 + (0.000)^2 = (0.104\%)^2$;
有効自由度（effective d.f.）：
$\nu_{eff} = 0.104^4/(0.05^4/\infty + 0.000^4/\infty + 0.013^4/3 + 0.090^4/5 + 0.000^4/\infty) = 8.9$ ---> 8　(k =2.31)
結果：Niの質量分率(%) = 60.067% (u_c = 0.062%、effective d.f. = 8) <--- FeNi合金 (Ni 60%)

拡張不確かさを示す場合に用いる包含係数kについては、2を採用することとした。

(5) 定量結果

滴定法による鉄－ニッケル合金中のニッケルの定量分析の結果をTable 10に示す。

3.3　EPMA測定

3.3.1　測定手順

EPMA測定の前処理として、フェノール樹脂に埋め込み、エメリー研磨紙、ダイヤモンドペースト、アルミナ研磨剤を用い鏡面研磨を行った。研磨後試料をフェノール樹脂から取り出し、アセトン中で超音波洗浄した後、EPMA測定に供した。

測定データは、クロム、ニッケルおよび鉄の特性X線強度、バックグラウンドX線強度、さらに取得したX線強度の信頼性を確認するための補足的なデータ（使用した分光結晶、ピーク測定位置、バックグラウンド測定位置、照射電流値等）である。

Table 10　Quantitative chemical analysis of Ni in Fe-Ni alloys

Specimen №	Ni in precipitate (g)	Ni in filtrate (mg)	Total Ni (g)	Ni content	
N1-001	0.010408	0.057	0.010465	5.0390	
N1-026	0.010185	0.068	0.010253	5.0466	
N1-051	0.010384	0.054	0.010438	5.0369	
N1-073	0.009822	0.052	0.009874	5.0406	
N1-101	0.010220	0.055	0.010275	5.0371	（Final result）
N1-129	0.009787	0.063	0.009850	5.0384	Correcting Ni content
			mean=	5.0398	5.039
			stdev=	0.0036	
			RSD(%)=	0.0712	

Specimen №	Ni in precipitate (g)	Ni in filtrate (mg)	Total Ni (g)	Ni content	
N2-001	0.009477	0.083	0.009560	10.0343	
N2-026	0.010321	0.080	0.010401	10.0708	
N2-051	0.010063	0.079	0.010142	10.0408	
N2-073	0.010063	0.083	0.010147	10.0570	
N2-101	0.010005	0.075	0.010080	10.0345	（Final result）
N2-129	0.009934	0.077	0.010011	10.0101	Correcting Ni content
			mean=	10.0412	10.053
			stdev=	0.0209	
			RSD(%)=	0.2082	

Specimen №	Ni in precipitate (g)	Ni in filtrate (mg)	Total Ni (g)	Ni content	
N3-001	0.010091	0.056	0.010147	20.0427	
N3-026	0.010033	0.052	0.010085	19.9599	
N3-051	0.010627	0.059	0.010686	20.0297	
N3-073	0.010080	0.052	0.010131	20.0021	
N3-101	0.009951	0.045	0.009997	20.0128	（Final result）
N3-129	0.010254	0.053	0.010307	19.9635	Correcting Ni content
			mean=	20.0018	20.022
			stdev=	0.0340	
			RSD(%)=	0.1702	

Specimen №	Ni in precipitate (g)	Ni in filtrate (mg)	Total Ni (g)	Ni content	
N4-001	0.009889	0.024	0.009913	39.9324	
N4-026	0.009889	0.022	0.009912	39.9112	
N4-051	0.010112	0.027	0.010138	39.8901	
N4-073	0.010275	0.021	0.010296	39.8627	
N4-101	0.010182	0.021	0.010203	39.8860	（Final result）
N4-129	0.010018	0.023	0.010041	39.8242	Correcting Ni content
			mean=	39.8844	39.916
			stdev=	0.0378	
			RSD(%)=	0.0948	

Specimen №	Ni in precipitate (g)	Ni in filtrate (mg)	Total Ni (g)	Ni content	
N5-001	0.010114	0.038	0.010152	60.0179	
N5-026	0.009985	0.045	0.010030	60.0873	
N5-051	0.010008	0.042	0.010051	60.0084	
N5-073	0.009739	0.044	0.009783	60.0563	
N5-101	0.010184	0.043	0.010227	60.0105	（Final result）
N5-129	0.010605	0.042	0.010648	59.9283	Correcting Ni content
			mean=	60.0181	60.067
			stdev=	0.0538	
			RSD(%)=	0.0897	

EPMA測定には、日本電子株式会社製JXA-8800を用いた。なお、測定に当たっては、試料を装置にセットした後、試料室の真空が3×10^{-6}Torr以下となってから、電子ビームを発生させ、照射電流値をFaraday cupで測定し、変動が0.3%/hr以下であることを確認して測定を開始した。また、試料交換毎に測定特性X線のピーク位置をスペクトルから確認した。

3.3.2　測定条件の設定

(1) ピークおよびバックグランドの設定

特性X線ピーク位置の設定：分析する特性X線スペクトルでX線強度が最大となる位置を特性X線ピーク位置とした。Fig.10に特性X線スペクトル例を示す。

バックグラウンド測定位置の設定：特性X線ピーク位置の両端で、原則、特性X線ピーク強度の2%以下になるところとした。鉄－クロム系、鉄－ニッケル系では、それぞれのピークの近傍にバックグラウンド測定に影響を及ぼす他のピークが存在しないことから、いずれもX線強度が下がりきって一定値となるところとした。それぞれのバックグラウンド測定位置での、特性X線ピーク強度に対するバックグラウンドX線強度はCr1.1%、Ni0.5%、Fe0.7%である。

得られた低角側、高角側でのバックグラウンド測定位置のX線強度から下式によりバックグラウンド強度I_{BG}を求めた。

$$I_{BG}=\frac{I_{BG+}L_{BG-}+I_{BG-}L_{BG+}}{L_{BG+}+L_{BG-}}$$

I_{BG+}、I_{BG-}：低角側、高角側でのバックグラウンドのX線強度

L_{BG+}、L_{BG-}：ピークとバックグラウンド測定位置の距離

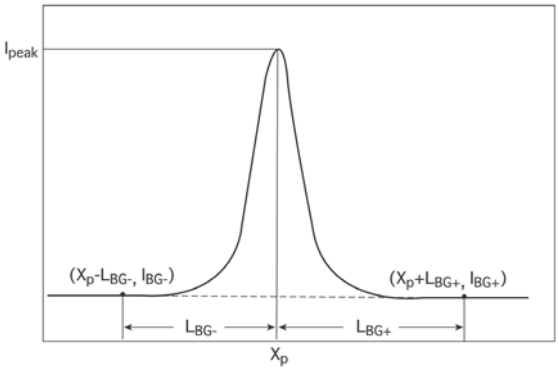

Fig.10　Characteristic X-ray spectrum

(2) 分析位置の設定

表面酸化物除去層の影響をなくすため、Fig.11に示すように試料外周面から一定距離内部でほぼ均等に20の測定位置で点分析を行った。研磨傷等がある場合は、測定に影響を及ぼさないように、傷から100μm以上離れたところを測定位置とした。

得られたデータについて、以下に示す不感時間補正、照射電流値補正を行った。

不感時間補正による計数率（I_{cps}）は、次式で得られる。

$$I_{cps}=\frac{X/t}{1-\tau X/t}$$

Xは計測X線のカウント数、tは計測時間、τは不感時間（JXA-8800では1.1μs）である。

各測定における X線カウント数について下式に基づいて照射電流値補正を行った。

$$I_{cps2}=I_{cps}\cdot\frac{I_0}{I_m}$$

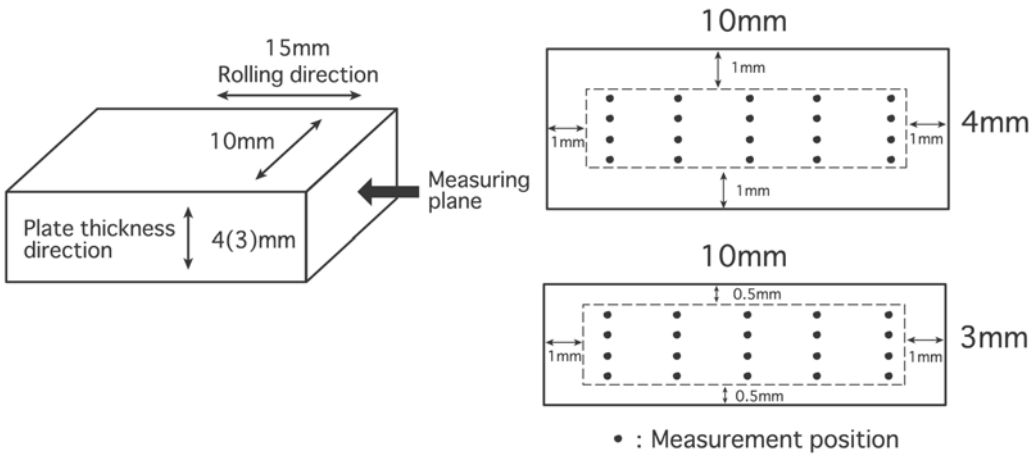

Fig.11　Measurement position

I_{cps2}は照射電流値補正後のX線カウント数、I_{cps}は不感時間補正後のX線カウント数、I_mは照射電流値、I_0は設定電流値である。

また、個々の測定において、平均値から3σ（標準偏差）以上はずれたデータは除外した。鉄－クロム系及び鉄－ニッケル系において、異常値の処理を行ったのは、Fe-5%Crで1点だけであった。つまり、分析点計1200点中の1点である。このことから、任意の試料、測定点において、異常値を示す確率は非常に低いといえる。

(3) ビーム径の決定

ビーム径は、めっき層垂直断面試料（ニッケルめっき鉄板）を対象に電子線を層間に直角に横切らせた際の構成元素（Ni又はFe）特性X線強度プロファイルを計測し、最大強度の84％から16％に減少する間の距離で定義した。加速電圧20kV、照射電流値10nA、ビーム径設定値2μmでの測定結果をFig.12に示す。特性X線強度プロファイルから算出したビーム径は、1.1μmであった。

測定条件は以下のように設定した。

加速電圧：20kV（Fe-Cr系、Fe-Ni系）

照射電流：10nA（Fe-Cr系、Fe-Ni系）

各試料の測定中は安定であること（0.3%/hr以下）。

電流の絶対値は、Faraday cupを用いて測定する。

ビーム径：直径1.1μm（実測値）（測定法は前述）

使用分光結晶：LiF

先に述べたピーク及びバックグラウンドの設定に従いピーク測定位置を決定した。

積算時間：5sec

繰り返し：5回/点

バックグラウンド測定：先に述べたピーク及びバックグラウンドの設定に従いバックグラウンド測定位置を決定した。測定条件は特性X線測定と同じ条件である。

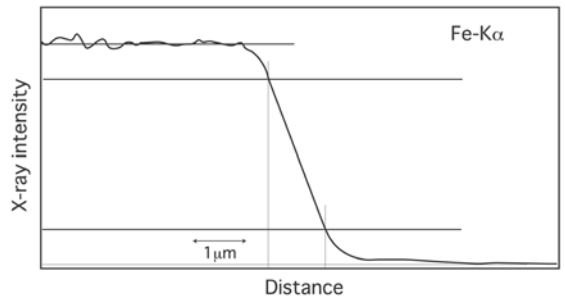

Fig.12　Line image of the vertical section of Ni plated iron

3.3.3　EPMAの測定値に及ぼす種々の要因の評価

(1) ビーム径の影響

EPMAで用いられている波長分散型X線分光器において、正確に測定するためには、X線取り出し角を一定に保つことが必要である。このためには、試料位置の高さを正確に合わせるとともに、ビーム径をある程度小さくする必要がある。適当な測定ビーム径を決定するために、ビーム径を変化させてFe-20%Crについて分析を行った。測定条件は、加速電圧20kV、照射電流値10nA、積算時間2sec、繰り返し5回/点、測定点20点、ビーム径0.7μm、1.1μm、1.4μmとした。結果をTable 11に示す。

測定結果は、同一試料の同一面の分析結果であるが、それぞれ異なる20点を測定しているため、試料の分析位置によるばらつきも含んでいる。いずれの場合も、変動係数は0.5%以下となり、いずれのビーム径も十分小さいといえる。すなわちこの範囲のビーム径の差は測定値に影響を及ぼさないことが分かる。以上の結果から、測定に用いるビーム径は実際の未知試料分析の条件も考慮して1.1μmとした。

(2) 測定値の変動

前に述べたEPMA測定からの試料の分散の算出では、分析点における繰り返し測定を行い、測定の分散等を求めている。しかしEPMAの特性X線測定では、汚染速度は装置に依存するが、電子ビーム照射部における汚染による影響（炭素の増加）を受ける。すなわち、電子ビームを連続して同一場所に照射すると、照射時間とともに炭素の特性X線の強度が徐々に強くなる。このことは、同一点の繰り返し測定にて繰り返し回数が増えるに連れ、繰り返し測定誤差に加えて汚染による炭素の増加の影響を受け、正確な繰り返し測定誤差評価ができない場合がある。特に測定対象元素が炭素の場合、この汚染は無視できないものである。Table12に繰り返し測定における標準偏差を示す。通常、特性X線の発生強度はポアソン分布に従うと考えられるため、理想的には繰り返し測定値の標準偏差は平均特性X線強度の平方根の値となる。この表に示したように、繰り返し測定における標準偏差と特性X線強度の平方根にほとんど差が見られないことから、測定対象としているCr、Niのような重元素では、今回用いた測定条件においては、繰り返し測定によるCr、Niの強度の減少は認められず、汚染による炭素の増加が与える影響は無視できる程度であった。なお、繰り返し測定誤差の変動係数は、1.50%(R1)、0.96%(R2)、0.95%(R3)、0.83%(R4)、0.60%(R5)、1.42%(N1)、1.09(N2)、0.94%(N3)、0.63%(N4)、0.47%(N5)であった。

Table 11　Cr-Kα intensity in various beam diameters

Position	0.7μm	1.1μm	1.4μm
1	5593.0	5612.5	5634.8
2	5591.4	5597.9	5642.8
3	5594.3	5603.5	5645.8
4	5605.2	5604.1	5644.5
5	5606.1	5599.4	5648.1
6	5603.8	5603.1	5656.0
7	5608.3	5592.1	5650.5
8	5593.7	5563.8	5645.9
9	5601.5	5564.1	5634.8
10	5609.1	5567.1	5650.8
11	5595.5	5572.8	5645.9
12	5610.5	5560.2	5629.0
13	5598.8	5552.6	5644.3
14	5602.7	5555.0	5649.7
15	5625.7	5562.8	5632.9
16	5610.6	5534.6	5638.4
17	5622.0	5560.7	5627.3
18	5621.5	5551.5	5633.8
19	5617.7	5548.8	5630.4
20	5624.3	5548.1	5631.7
Mean	5606.8	5572.7	5640.9
Standard deviation(SD)	10.94	23.56	8.47
Coefficient of variance(CV)(%)	0.20	0.42	0.15

(注)今後、標準偏差(standard deviation)と変動係数(coefficient of variation)をそれぞれSDとCVと表記する。

Table 12　Standard deviation of characteristic X-ray intensity in the EPMA repetitive measurement

Sample	Standard deviation of repeat the measurement	Mean	Square root of the mean
R1	60.0	3993.0	63.2
R2	105.2	10918.0	104.5
R3	134.8	14159.5	119
R4	168.1	20341.7	142.6
R5	156.8	26145.2	161.7
N1	46.0	3233.4	56.9
N2	68.0	6256.1	79.1
N3	116.5	12436.0	111.5
N4	159.9	25210.5	158.8
N5	184.0	38896.5	197.2

3.3.4　EPMAによる測定結果

各クロム及びニッケル濃度の合金から切り出した切り出し位置がほぼ均等となるようサンプリングした6個の試料についてのEPMA測定結果の一例（不感時間補正後のCr及びNi Kα特性X線強度）をTable 13,14及びFig.13,14に示す。表中の001、026、051、073、101及び129は試料番号を示している。

また、EPMAデータの統計処理のために必要な測定（6個のサンプル対し、各サンプル20点、5回繰り返し測定）の繰り返し精度をみるために、Fe-20%Niの6個の試料について、再測定を行った。測定条件、測定点は1、2回目とも同様である。EPMA測定1回目と2回目の平均値及び変動係数ともに、ほぼ一致した（Table 15参照）。後で述べるEPMAによる不確かさの評価の手法を用いて求めたEPMA測定値の平均値の標準不確かさの値も、1回目が0.0420、2回目が0.0415とほぼ一致した。このことはEPMAによる測定は十分な繰り返し精度を有していることを示している。

3.3.5　EPMA測定データの統計解析

第２章で述べたようにEPMA測定から求める試料間、分析点間、及び繰り返し測定の分散は、以下の様にして算出できる。

任意に選んだ試料i内の任意の分析点jにおいてk回目の測定値をW_{ijk}とすると、測定値全体の平均値$\overline{W}$とその分散$\sigma_{\overline{W}}^2$は以下のようになる。

$$\overline{W} = \frac{1}{n_S n_P n_E} \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} W_{ijk}$$

$$\sigma_{\overline{W}}^2 = \frac{\sigma_S^2}{n_S} + \frac{\sigma_P^2}{n_S n_P} + \frac{\sigma_E^2}{n_S n_P n_E}$$

ここでσ_S^2、σ_P^2、σ_E^2は試料間、分析点間及び繰り返し測定の分散であり、それぞれの分散の値は、測定値から分散分析により求められる。

EPMA測定結果（平均ピーク強度と平均バックグラウンド強度）と化学分析結果から求めた各合金の変換係数C及びEPMA測定結果の分散分析により求めたそれぞれの分散値から得られるEPMA測定の平均値の標準偏差をTable 16に示す。

鉄－クロム系及び鉄－ニッケル系における、ニッケル及びクロム濃度による変換係数Cの変化をFig.15に示す。鉄－クロム系では、クロム濃度の増加とともに、変換係数Cは減少した。これは、主に鉄濃度の減少に伴い、クロムに対するFe Kαによる蛍光励起が減少したためである。一方、鉄－ニッケル系では、ニッケル濃度の増加に伴い、変換係数Cは増加した。これは、ニッケル濃度の増加（鉄の減少）に伴う、Ni Kαの鉄による吸収の減少によるものである。参考までにZAF法による計算結果（Cr:40%、Ni:60%の値を一致させた）も計算値を点線で示した。

Table 13　Measured values of R3 sample by EPMA（Cr-Kα intensity after correction）(count)

Position	001	026	051	073	101	129
1	14105.4	14282.1	14132.2	14143.1	14114.8	14073.8
2	14173.1	14166.6	14065.8	14161.2	14171.4	14114.6
3	14050.8	14056.0	14039.2	14235.8	14116.2	14105.6
4	14249.3	14033.2	14083.5	14201.6	14124.5	14161.2
5	14187.9	14100.4	14159.8	14157.9	14216.6	14246.8
6	14256.1	14140.5	14300.8	13976.7	14271.6	14300.2
7	14160.3	14240.0	14111.0	14122.8	14203.9	14221.7
8	14115.3	14086.2	14087.6	14185.8	14195.5	14349.6
9	14101.9	14147.6	14132.2	14108.9	14247.2	14062.4
10	14204.5	14162.8	14114.2	14235.1	14270.8	14112.5
11	14129.5	14151.3	14195.4	14017.6	14249.5	14141.7
12	13986.1	14119.5	14016.6	14239.5	14147.8	14210.7
13	14224.6	14144.9	14048.4	14147.5	14229.9	14246.0
14	14172.2	14196.9	14248.3	14135.3	14064.6	14192.4
15	14055.7	14161.6	14187.5	14221.1	14197.1	14151.1
16	14114.4	14093.4	14117.9	14097.0	14245.8	14282.2
17	14126.4	14103.3	13992.0	14181.8	14042.9	14263.2
18	14235.6	14184.0	14264.0	14295.0	14156.3	14198.4
19	14204.4	14472.4	14120.6	14021.1	14159.0	14150.9
20	14197.4	14234.5	14083.6	14066.2	14172.7	14177.1
Mean	14152.6	14163.9	14125.0	14147.5	14179.9	14188.1
SD	71.80	95.19	81.75	82.85	65.26	77.54
CV(%)	0.51	0.67	0.58	0.59	0.46	0.55

Table 14　Measured values of N3 sample by EPMA（Ni-Kα intensity after correction）(count)

Position	001	026	051	073	101	129
1	12377.9	12369.1	12725.9	12489.3	12650.8	12373.5
2	12540.3	12090.1	12134.5	12255.2	12677.2	12443.5
3	12464.9	12076.6	12475.6	12418.8	12060.3	12741.5
4	12352.6	12127.6	12692.0	12755.6	12227.0	11934.5
5	12524.0	12658.8	12110.1	12374.7	12700.3	12366.6
6	12665.8	12739.3	12675.2	12869.8	11967.1	12655.2
7	12576.0	12209.0	12835.8	12871.3	12339.4	12794.7
8	12572.5	12241.0	12669.2	12727.9	12466.2	11987.4
9	12774.1	12093.9	12094.6	12377.5	12517.9	12070.9
10	12613.5	12002.6	12350.7	12467.6	12501.8	12916.6
11	12436.6	12181.1	12854.3	12170.4	12788.6	12806.1
12	12350.3	12345.1	12860.4	12074.6	12008.3	12111.6
13	12177.9	12718.2	11984.6	12156.4	12281.2	12108.2
14	12477.2	12609.8	12291.5	12766.8	12456.9	12648.2
15	12610.9	12325.0	12183.3	12049.0	12845.1	12470.8
16	12268.7	12344.5	12412.4	12692.1	12795.3	12728.0
17	12360.0	11992.3	12166.4	12350.6	11927.5	12925.7
18	12005.9	12135.7	12711.5	12708.2	12605.8	12761.4
19	12335.3	12704.2	12693.1	12554.3	11905.7	12321.7
20	12743.5	12587.3	12119.4	12078.1	12605.5	12795.2
Mean	12461.4	12327.6	12452.0	12460.4	12416.4	12498.1
SD	189.66	254.95	298.89	273.84	309.34	323.45
CV(%)	1.52	2.07	2.40	2.20	2.49	2.59

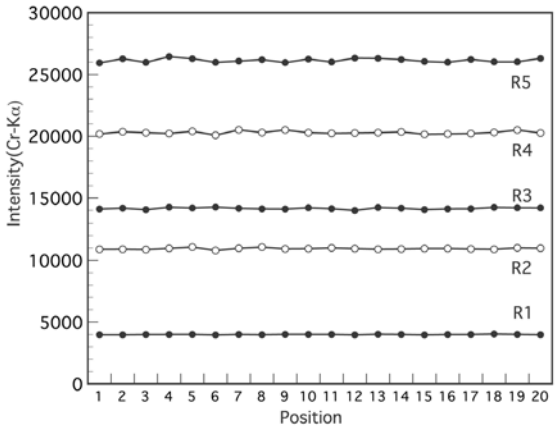

Fig. 13　Chromium distribution in R3(Fe-20mass%Cr) sample

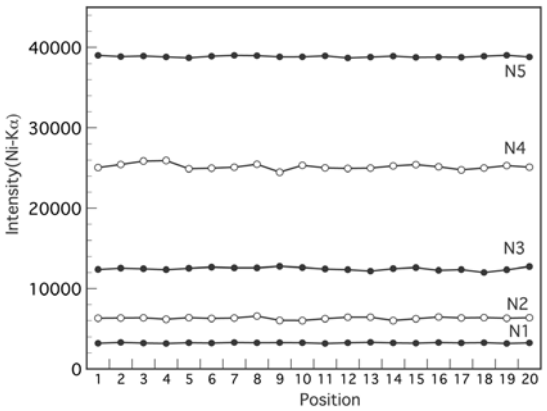

Fig. 14　Nickel distribution in N3(Fe-20mass%Ni) sample

Table 15　Comparison of measured value of EPMA（Fe-20mass%Ni）

		001	026	051	073	101	129
1st	Mean	12461.4	12327.6	12452.0	12460.4	12416.4	12498.1
	CV(%)	1.52	2.07	2.40	2.20	2.49	2.59
2nd	Mean	12500.5	12353.3	12452.4	12450.4	12385.3	12491.8
	CV(%)	1.28	2.00	2.56	2.10	2.49	2.56

Table 16　Conversion factor *C* and standard deviation *u(x)* calculated from measured value of EPMA

	R1	R2	R3	R4	R5
Mean intensity	3992.99	10918.05	14159.50	20341.73	26145.22
BG intensity	121.92	125.50	127.26	129.60	132.58
C	774.52	721.23	706.38	677.42	655.38
Standard deviation	0.00469	0.01727	0.01328	0.02637	0.05042
	N1	N2	N3	N4	N5
Mean intensity	3233.39	6256.09	12435.98	25210.49	38896.49
BG intensity	291.91	294.10	301.53	315.88	331.07
C	583.74	593.06	606.06	623.68	642.04
Standard deviation	0.00709	0.02103	0.04198	0.04902	0.03731

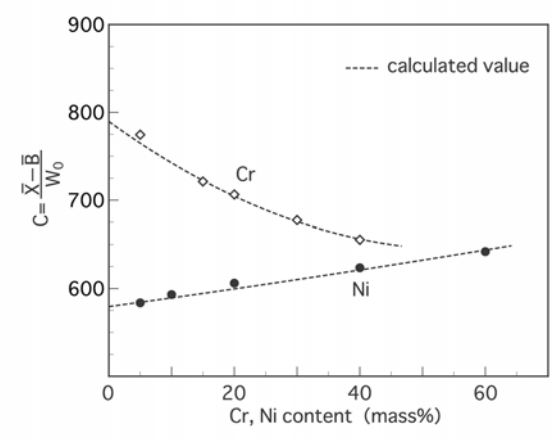

Fig.15　Relationship between conversion factor C and Ni or Cr content

3.3.6　均質性の評価（化学分析およびEPMA測定による）

均質性については、各候補標準物質130個の試料から6個を選び、それらの面内20箇所においてEPMAによる点分析による測定を行い、その結果を分散分析で解析することにより、試料間、分析点間での均質性および測定誤差について評価を行った。また化学分析結果についても試料間での均質性について評価を行った。結果を以下に示す。

(1) 鉄－クロム系合金

EPMA測定値の分散分析結果をTable 17に示す。

この表の測定誤差、分析点間、試料間変動の平均平方の期待値は、それぞれ

s_E^2

$s_E^2 + 5s_P^2$

$s_E^2 + 5s_P^2 + 100s_S^2$

となる。ここで、s_E^2, s_P^2, s_S^2 はそれぞれ測定、試料内の分析位置、試料間の分散である。

それぞれの平均平方から各分散を求めると、Table 18となる。

これから測定の分散が最も大きく、全ての試料において試料間の分散が最も小さいことが分かる。また、Table 19にEPMA測定と化学分析による試料間の標準偏差及び変動係数を示す。化学分析値は補正前の値である。EPMA測定では特性X線強度の統計的変動のため変動係数が化学分析の変動係数より大きくなるが、EPMA測定及び化学分析の変動係数いずれも小さい値となった。以上のことから、鉄－クロム系において、EPMA測定では測定の繰り返しによる誤差がばらつきの主な要因であり、試料間については均質であると言える。

また、試料切り出し位置（溶解鋳造時のインゴットの位置に相当）による違いを検討するために、以下のような評価を行った。切り出し位置は、001、026、051、073、101、129である。以上の6個を上部（001、026）、中間部（051、073）、下部（101、129）の3グループに分け、一元配置により評価を行った。その結果をTable 20に示す。F境界値はいずれも、9.55である。R1、R2、R3、R4において、グループ間の有意差は認められなかった。R5でＰ値が0.04となり、有意差が認められたが、これは、他の場合と比較して、上部と中部間のばらつきが小さい（差が0.0015%）ためであり、下部と上部及び中部間の差はそれぞれ、0.0365%、0.038%と小さい値であった。

Table 17　Analysis of variance table for measurement value

Fe-5mass%Cr(R1)

	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	16994	5	3399
Variation between position	841417	108	7791
Variation between measurement	1898890	456	4164

Fe-15mass%Cr(R2)

	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	464821	5	92964
Variation between position	2087435	114	18311
Variation between measurement	6001028	480	12502

Fe-20mass%Cr(R3)

	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	263269	5	52654
Variation between position	3613396	114	31696
Variation between measurement	9918340	480	20663

Fe-30mass%Cr(R4)

	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	956840	5	191368
Variation between position	6771069	114	59395
Variation between measurement	15385772	480	32054

Fe-40mass%Cr(R5)

	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	3275524	5	655104
Variation between position	17795173	114	156098
Variation between measurement	21803788	480	45424

Table 18　Variances among the measurements, measurement positions and specimens

	R1	R2	R3	R4	R5
Variation between specimen	0	746.5	209.5	1319.7	4990.0
Variation between position	725.3	1161.7	2206.6	5468.3	22134.6
Variation between measurement	4164.2	12502.1	20663.2	32053.6	45424.5

Table 19　Standard deviation and coefficient of variation among specimens calculated by EPMA measurements and chemical analysis

EPMA peak intensity (count)

	R1	R2	R3	R4	R5
001	3995.3	10947.9	14152.6	20293.8	26143.9
026	3988.9	10897.2	14163.9	20288.4	26056.8
051	3994.2	10951.9	14125.0	20353.7	26109.1
073	3986.9	10887.8	14147.5	20346.6	26111.8
101	4003.2	10936.1	14179.9	20402.7	26295.0
129	3989.3	10887.4	14188.1	20365.1	26154.7
Mean	3992.9	10918.0	14159.5	20341.7	26145.2
SD	5.98	30.49	22.95	43.75	80.94
CV(%)	0.149	0.279	0.162	0.215	0.309

Chemical analysis (mass%)

	R1	R2	R3	R4	R5
001	5.002	14.970	19.856	29.821	39.669
026	4.999	14.966	19.853	29.834	39.664
051	5.001	14.969	19.855	29.812	39.665
073	5.002	14.964	19.862	29.816	39.665
101	5.000	14.956	19.841	29.816	39.692
129	4.993	14.961	19.852	29.809	39.714
Mean	5.000	14.964	19.853	29.818	39.678
SD	0.0034	0.0052	0.0069	0.0088	0.0205
CV(%)	0.068	0.035	0.035	0.030	0.052

Table 20　Analysis of variance table for sampling position

R1

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	2.80E-05	2	1.40E-05	1.42	0.37
Within group	2.95E-05	3	9.83E-06		
Sum	5.75E-05	5			

R2

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.04E-04	2	5.22E-05	4.74	0.12
Within group	3.30E-05	3	1.10E-05		
Sum	1.37E-04	5			

R3

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.49E-04	2	7.47E-05	2.50	0.23
Within group	8.95E-05	3	2.98E-05		
Sum	2.39E-04	5			

R4

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	2.73E-04	2	1.36E-04	3.50	0.16
Within group	1.17E-04	3	3.90E-05		
Sum	3.90E-04	5			

R5

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.85E-03	2	9.26E-04	10.92	0.04
Within group	2.54E-04	3	8.48E-05		
Sum	2.11E-03	5			

(2) 鉄－ニッケル系合金

鉄－クロム系合金の場合と同様に鉄－ニッケル系合金に対するEPMA測定の結果の分散分析結果をTable 21,22に示す。

これらの結果から鉄－クロム系と同様、試料間の分散が最も小さいことわかる。また、Table 23にEPMA測定と化学分析による試料間の標準偏差及び変動係数を示す。化学分析値は補正前の値である。EPMA測定及び化学分析の変動係数が、鉄－クロム系の場合と比較して、大きな値となっているが、これは、上記の分散分析の結果から、分析位置間の分散に起因するものである。以上のことから、鉄－ニッケル系において、EPMAでは分析位置間のばらつき及び測定の繰り返し誤差がばらつきの主な要因であり、試料間については均質であると言える。

上述の(1)と同様、試料切り出し位置による違いについて検討を行った。評価法は前に述べたTable 20と同様である。結果をTable 24に示す。F境界値はいずれも、9.55である。N1、N2、N3、N4、N5全ての試料において、グループ間に有意差は認められなかった。

3.3.7　特性値および不確かさの決定

第２章に述べたように合成標準不確かさ$u(W)$ は、試料間変動を含めた化学分析値の不確かさu_c にEPMA測定から求めた不確かさ$u(X)$を加えたものであるから下式で示される。

$$u(W)=\sqrt{u^2(X)+u_c^2}$$

ここで、包含係数k=2として、拡張不確かさUは、$U=2\times u(W)$とした。

上式に従い、各合金についても不確かさを求めると、Table 25のようになる。

Table 21　Analysis of variance table for measurement value

Fe-5mass%Ni(N1)

	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square
Variation between specimen	34073	5	6815
Variation between position	1136855	114	9972
Variation between measurement	1153275	480	2403

Fe-10mass%Ni(N2)

	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square
Variation between specimen	464989	5	92997
Variation between position	6791240	114	59572
Variation between measurement	2515834	480	5241

Fe-20mass%Ni(N3)

	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square
Variation between specimen	1749408	5	349882
Variation between position	44232723	114	388006
Variation between measurement	7363561	480	15341

Fe-40mass%Ni(N4)

	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square
Variation between specimen	1163951	5	232790
Variation between position	63888838	114	560428
Variation between measurement	13812931	480	28777

Fe-60mass%Ni(N5)

	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square
Variation between specimen	1719443	5	343889
Variation between position	6308641	114	55339
Variation between measurement	18553344	480	38653

Table 22　Variances among the measurements, measurement positions and specimens

	N1	N2	N3	N4	N5
Variation between specimen	0	334.2	0	0	2885.4
Variation between position	1513.9	10866.1	74533.1	106330.2	3337.2
Variation between measurement	2402.6	5241.3	15340.7	28776.9	38652.7

Table 23　Standard deviation and coefficient of variation among specimens calculated by EPMA measurements and chemical analysis

EPMA peak intensity (count)

	N1	N2	N3	N4	N5
001	3239.4	6299.5	12461.4	25171.4	38864.7
026	3228.9	6265.6	12327.6	25184.4	38899.5
051	3223.2	6345.5	12452.0	25164.0	38918.3
073	3232.2	6225.9	12460.4	25280.2	38841.1
101	3230.1	6219.7	12416.4	25259.1	39000.8
129	3246.4	6249.7	12498.1	25203.8	38854.6
Mean	3233.3	6267.6	12435.9	25210.4	38896.4
SD	8.26	47.85	59.15	48.25	58.64
CV(%)	0.255	0.763	0.475	0.191	0.150

Chemical analysis (mass%)

	N1	N2	N3	N4	N5
001	5.039	10.034	20.043	39.932	60.018
026	5.045	10.071	19.960	39.911	60.087
051	5.037	10.041	20.030	39.890	60.008
073	5.041	10.057	20.002	39.863	60.056
101	5.037	10.035	20.013	39.886	60.011
129	5.038	10.010	19.964	39.824	59.928
Mean	5.039	10.041	20.002	39.884	60.018
SD	0.0029	0.0209	0.0340	0.0378	0.0538
CV(%)	0.057	0.208	0.170	0.095	0.090

Table 24　Analysis of variance table for sampling position

N1

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.78E-05	2	8.90E-06	1.14	0.43
Within group	2.34E-05	3	7.79E-06		
Sum	4.12E-05	5			

N2

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.09E-03	2	5.45E-04	1.49	0.35
Within group	1.10E-03	3	3.65E-04		
Sum	2.19E-03	5			

N3

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	7.71E-04	2	3.85E-04	0.23	0.81
Within group	5.02E-03	3	1.67E-03		
Sum	5.79E-03	5			

N4

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	4.64E-03	2	2.32E-03	2.77	0.21
Within group	2.51E-03	3	8.37E-04		
Sum	7.15E-03	5			

N5

Factor	Sum of squares	Dgree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	7.53E-03	2	3.77E-03	1.63	0.33
Within group	6.93E-03	3	2.31E-03		
Sum	1.45E-02	5			

Table 25　Chromium and nickel contents and uncertainties(chemical analysis and EPMA measurement) of reference materials

Factor		Standard uncertainty（%）				
		R1	R2	R3	R4	R5
Cr content (mass%)		4.998	14.964	19.865	29.837	39.691
Chemical analysis		0.004	0.009	0.014	0.024	0.035
	Concentration of standard solution*	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Mean value*	0.026	0.012	0.033	0.054	0.049
	Specimen*	0.065	0.036	0.035	0.029	0.053
	Atomic weight of standard solution*	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	Atomic weight of specimen*	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
EPMA measurement		0.005	0.017	0.013	0.026	0.05
Conbined standard uncertainty (mass%)		0.006	0.02	0.019	0.036	0.062
Expanded uncertainty（k=2）(mass%)		0.02	0.04	0.04	0.08	0.13

*：Relative uncertainty (%)

Factor		Standard uncertainty（%）				
		N1	N2	N3	N4	N5
Ni content (mass%)		5.039	10.053	20.002	39.916	60.067
Chemical analysis		0.006	0.022	0.038	0.046	0.062
	Concentration of standard solution*	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Mean value*	0.086	0.014	0.074	0.039	0.013
	Specimen*	0.071	0.208	0.17	0.095	0.09
	Atomic weight of standard solution*	0	0	0	0	0
	Atomic weight of specimen*	0	0	0	0	0
EPMA measurement		0.007	0.021	0.042	0.049	0.037
Conbined standard uncertainty (mass%)		0.009	0.03	0.057	0.067	0.073
Expanded uncertaint y（k=2）(mass%)		0.02	0.06	0.12	0.14	0.15

*：Relative uncertainty (%)

第４章　鉄－炭素合金標準物質

4.1　候補標準物質の作製

4.1.1　候補標準物質の選定

炭素鋼等低炭素濃度鉄基材料のEPMA分析への応用を目的とするために、本標準物質では、目標とする合金元素濃度を以下に示す通り5水準とした。

標準物質の目標合金元素濃度　（単位：質量分率）

炭素濃度　　0.1%　0.2%　0.3%　0.5%　0.7%

本候補標準物質は住友金属テクノロジー（株）において作製された。

4.1.2　鉄－炭素合金の調製方法

(1) 工程の概要

偏析をできるだけなくすため、微量のマンガン、モリブデン､ホウ素等の焼き入れ性向上元素を加え､溶製し、熱間鍛造、熱間圧延、焼き入れ熱処理を施して濃度の均一な候補標準物質を作製した。

鉄－炭素系候補標準物質の記号と目標溶解成分をTable 26に示す。

(2) 溶解原料

非金属介在物の生成を抑制し且つ高純度物質を作製するために、Table 27に示す高純度原料を所定の成分に調合、溶解してインゴットを製造した。

(3) 鋳塊の粗鍛造

炭素を多量に含有する鋼では、凝固時に内部気泡が生成しやすく且つこれに基づく組織の不均一も生じやすい。そこで、これを解消するために、鉄－炭素系合金では鋳塊を以下のように粗鍛造し、これらから鋳塊スラブを採取することとした。

加熱温度　　：　1,200℃ × 1.5 時間

鍛造寸法　　：　φ 140mm × *h* 230mm

すなわち､鋳塊のtop／bottom間を据え込んで内部気泡を圧着し、その後タップ方式で周方向に鍛造し再度元の鋳塊寸法に矯正した。

(4) 溶体化熱処理

熱処理は、高温のオーステナイト領域から急冷する、焼き入れ熱処理を実施した。

試験片は、冷却速度を速めるため以下の小型試験片で実施した。

熱処理試験片寸法　：　(T) 5 × (W) 70 × (L) 15mm
／平板圧延板

熱処理条件をTable 28に示す。

(5) その他の製造条件

合金の溶解、鋳塊切断・切り出し、鍛造および圧延条件などは､鉄－クロム候補標準物質作製時と同じである。

Table 26　Composition and content of Fe-C alloys（mass%）

	C	Mn	Mo	B	Fe
C 1	0.10	1.00	0.25	0.0015	Bal.
C 2	0.20	1.00	0.25	0.0015	Bal.
C 3	0.30	1.00	0.25	0.0015	Bal.
C 4	0.50	1.00	0.25	0.0015	Bal.
C 5	0.70	1.00	0.25	0.0015	Bal.

Table 27　Raw materials in the production of Fe-C alloy ingot (mass%)

Component	Material	C	Si	P	S	Fe	O	Others
Carbon	High-purity graphite							
Manganese	Electrolytic manganese	0.003	0.001	0.001	0.025	0.001	－	Mn: Remains
Molyddenum	Molyddenum tablet	0.001	0.005	0.003	0.003	0.012	0.089	Mo:99.80
Boron	Ferro-boron	0.028	0.38	－	－	－	－	B: 20.38

Table 28　Heat treatment conditions of Fe-C alloys

	C content (mass%)	Heat treatment condition
C 1	0.100	925℃　×　15min　→　Water quench
C 2	0.200	890℃　×　15min　→　Water quench
C 3	0.300	860℃　×　15min　→　Water quench
C 4	0.500	815℃　×　15min　→　Water quench
C 5	0.700	780℃　×　15min　→　Air cooling

4.1.3　鉄－炭素合金の分析評価結果

Table 29に、鉄－炭素合金の化学分析結果を示し、Fig.16に、溶体化熱処理後のミクロ組織観察結果を示す。炭素含有量の異なるすべての供試材で目的とするマルテンサイトが一様に形成されている。

続いて、EPMA線分析で炭素の場所間における濃度均一性を調査した。結果をFig.17に示すが、いずれの供試材共に広い場所間で濃度均一性が確認された。

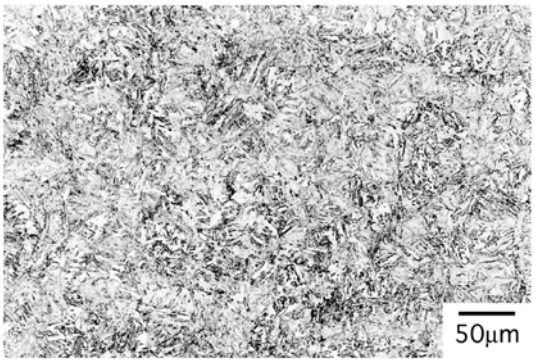

Fig.16　Microstructure of C3(Fe-0.3mass%C)（Optical microscope image）

Table 29　Chemical analysis of Fe-C alloys（mass%）

	C	Si	Mn	P	S	Mo	solAl	insolAl	Cu	B	O
C1	0.095	0.004	0.99	<0.001	<0.001	0.25	<0.001	0.002	0.001	0.0015	0.001
C2	0.197	0.005	0.98	<0.001	<0.001	0.25	<0.001	0.002	0.001	0.0014	0.001
C3	0.290	0.005	0.98	<0.001	<0.001	0.25	<0.001	0.002	0.001	0.0015	0.001
C4	0.468	0.005	0.99	<0.001	<0.001	0.25	<0.001	0.002	0.001	0.0015	0.001
C5	0.700	0.005	0.98	<0.001	<0.001	0.25	<0.001	0.002	0.001	0.0015	0.001

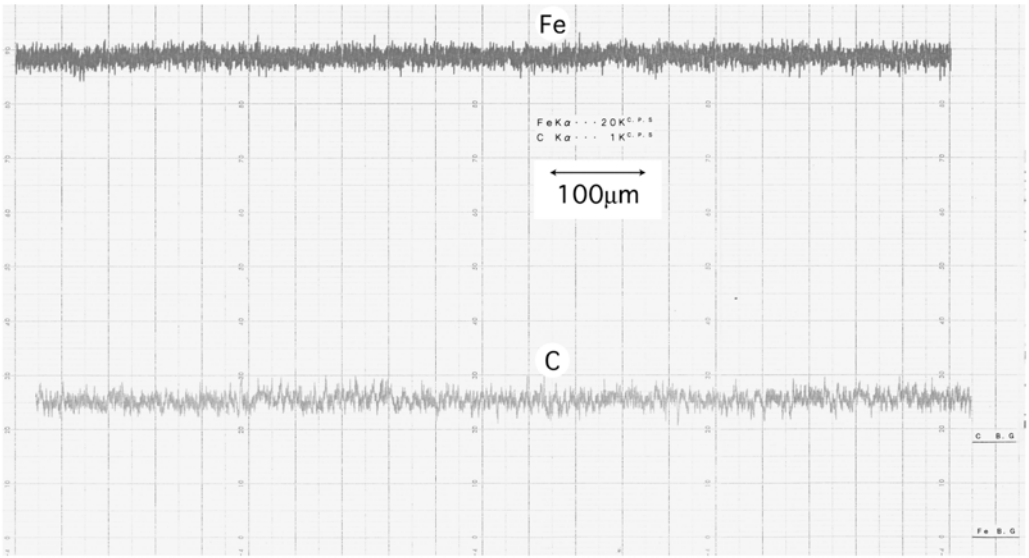

Fig.17　EPMA line analysis of C3(Fe-0.3mass%C)

4.2　化学分析

4.2.1　試料の前処理

約10×15×3mmの候補標準物質から砥石切断機等で約1mmの厚さの板状（10×3×1mm）に切り出す。切り出した試料をさらに清浄なボルトカッター等で約1～2mmのチップに切り分ける。試料表面の汚染を除去するために、適当な溶剤（アセトン等）による洗浄を行う。

4.2.2　炭素定量分析方法[12-17)]

(1) 原理

試料を助燃剤とともに高周波誘導加熱炉中で精製器により二酸化炭素を取り除いた高純度酸素ガスを流しながら高温に加熱して燃焼させる。炭素を二酸化炭素及び／又は一酸化炭素に、水素は水にそれぞれ変える。このうち水分を除湿器で吸収・除去した後に、一酸化炭素は触媒により二酸化炭素に変換したガスを酸素気流で搬出してそれらの赤外線吸収量を測定する。検出器からの出力は、マイクロコンピュータによりキャリアガス流量、二酸化炭素濃度、二酸化炭素積算量等を演算し、質量%として表示される。Fig.18に炭素分析装置の模式図を示す。

(2) 試薬

分析に際しては、特に述べない限り、分析用保証試薬及び蒸留水又はそれと同等の純度をもつ水を使用する。

・酸素：純度99.99%（v/v）以上の高純度酸素
・適切な溶媒：試験試料の油や汚れを洗浄するのに適切なもの、例えばアセトン
・過塩素酸マグネシウム[$Mg(ClO_4)_2$]（脱水用）：粒径0.7-1.2mmのもの
・水酸化ナトリウム[NaOH]（二酸化炭素吸収用）：粒径0.7-1.2mmのもの
・炭酸バリウム：炭酸バリウム（純度99.9%（m/m）以上、和光純薬工業株式会社製、Lot No.DWF2099）を使用前に105-110℃の温度で3時間乾燥した後、デシケーター中で冷却する。
・助燃剤：炭素含有率が0.0010%（m/m）以下の粒状銅を使用する。
・純鉄：炭素含有率が0.0010%（m/m）以下で既知のもの（JSS 001-5高純度鉄（C:2.1ppm））

(3) 使用器具

・すずカプセル：直径約6mm、質量約0.3g及び体積約0.4mLで炭素含有率0.0010%（m/m）以下のもの
・磁器燃焼るつぼ：高周波誘導加熱炉中で燃焼に耐え得るもの

磁器燃焼るつぼは、電気炉に入れて空気中又は酸素気流中で、1350℃で60分以上空焼きし、使用直前までデシケーター中に保管する。

(4) 分析操作

磁器燃焼るつぼに銅助燃剤約0.7g（注1参照）を加え、電気炉中において600℃で2分間加熱する。電気炉から取り出し、はかり採った試料（約1g）を加えて、再び電気炉に入れ、420℃で5分間加熱する。電気炉から取り出した後、すずカプセルを入れる。

磁器燃焼るつぼと内容物を受け台の上に載せ、燃焼位置まで上げてシステムを閉じる。

取扱説明書に従って炉を操作する。

燃焼と測定の操作が終了した後、磁器るつぼを取り除き、分析計の測定値を記録する。

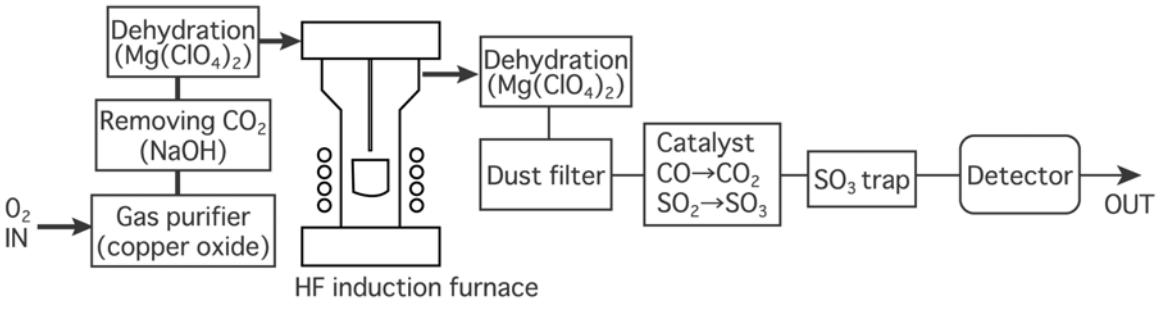

Fig.18　Schematic illustration of carbon analysis system

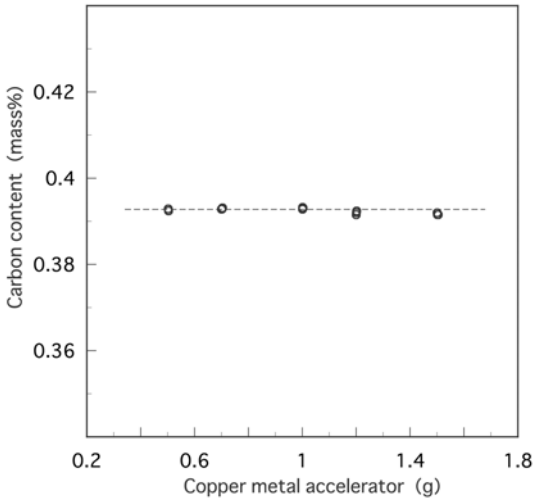

Fig.19　Effect of mass of copper metal accelerator

注１）助燃剤の量は、試料を完全に燃焼させるのに十分な量でなければならない。助燃剤が銅の場合、Fig.19に示すように約0.5～1.2gの範囲において助燃剤の量が分析値に影響を及ぼさないことが確認されたため約0.7gとした。

(5) 試料中の炭素量の計算方法

はかり採った試料の分析計の測定値から検量線を用いて炭素量（m_0）に変換する。

炭素含有率（質量百分率）（w_c）を次の式によって算出する。

$$w_c = \frac{m_0}{m \times 10^3} \times 100 = \frac{m_0}{10m}$$

m_0 ：はかり採った試料中の炭素量（mg）

m ：はかり採った試料の質量（g）

4.2.3　検量線

(1) 検量線シリーズの調製

Table 30を参考に炭酸バリウムの質量を0.1mgのけたまではかり採り、すずカプセルに移し入れる。すずカプセルに採った正確な炭素の質量は以下の式で求めることが出来る。

（すずカプセルに採った炭素の質量）＝（炭酸バリウムはかり採り質量）×0.0609

(2) 測定

試料の分析時に加えるのと同量の0.7gの銅助燃剤を磁器燃焼るつぼに入れ、600℃で2分間加熱する。電気炉から取り出し、純鉄約1gを加え、再び電気炉で420℃で5分間加熱する。電気炉から取り出した後、炭酸バリウムの入ったすずカプセルを磁器燃焼るつぼに入れる。

Table 30　Example of the calibration series

Mass of barium carbonate（mg）	Mass of carbon taken in the tin capsule（mg）
0	0
16.4	1.0
32.9	2.0
82.1	5.0
115.0	7.0
164.3	10.0

磁器燃焼るつぼと内容物は定量分析に規定してある手順に従って処理する。

(3) 検量線の作成

検量線シリーズの各メンバーの炭素量（mg）に加えた純鉄に含まれる炭素量（mg）を加えた値に対する検量線シリーズの各メンバーの測定値（炭素質量）をプロットした検量線を作成する。

候補標準物質（鉄－炭素合金）の炭素量測定のため作成した検量線をTable 31、Fig.20に示す。

Table 31　Preparation of the calibration series

Mass of carbon taken in the tin capsule（mg）	Measured value (mg)
0.002	0.0059
0.976	1.0065
1.992	2.0936
5.011	5.1925
7.330	7.6168
8.589	8.8923
0.002	0.0044
0.988	1.0234
2.138	2.2221
4.986	5.1984
7.250	7.4717

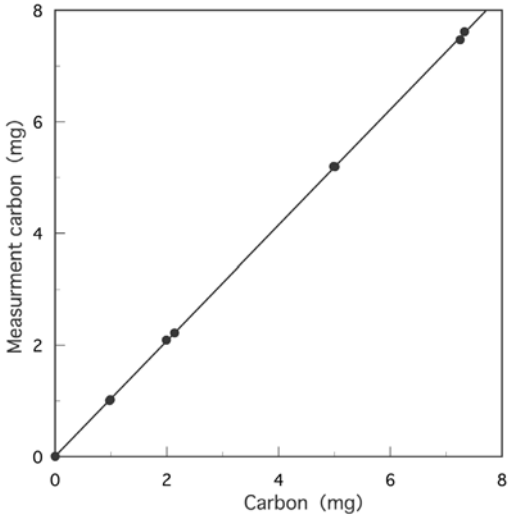

Fig.20　Calibration curve for carbon analysis

(4) 検量線の不確かさ

1次近似を用いた検量線の値の標準不確かさ（標準偏差）は以下のように計算することが出来る。

最小二乗法を用いて、以下の１次の検量線の場合について述べる。

$$y = b_0 + b_1 x$$

ここでxは炭酸バリウム中の炭素量(mg)、yは測定で得られた炭素量(mg)である。

測定値yの合成標準不確かさ（$u_c(y)$）は、一般の $y=f(x_i)$ に対する不確かさの伝播則の式

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i, x_j)$$
$$= \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i, x_j)$$

を前式に適用して求めることが出来る。ここで$u(x_i, x_j)$は推定共分散である。

すなわち

$$u^2(y) = u^2(b_0) + u^2(b_1)x^2 + b_1^2 u^2(x) + 2u(b_0, b_1)x$$

ここでxの分散はyの分散に比べ十分小さいと考えられるため$u(x)=0$とし、次式のようになる。

$$u^2(y) = u^2(b_0) + u^2(b_1)x^2 + 2u(b_0, b_1)x$$

最小二乗法を適用することで、b_0、b_1及びそれらの推定分散$s^2(b_0)$、$s^2(b_1)$、及び推定共分散$s(b_0, b_1)$に対し以下の関係式が成り立つ。

$$b_0 = \frac{1}{D}\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{y_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i y_i}{\sigma_i^2}\right)$$

$$b_1 = \frac{1}{D}\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{y_i}{\sigma_i^2}\right)$$

$$D = \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2} - \left(\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\right)^2$$

$$s^2(b_0) = \frac{1}{D}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2}$$

$$s^2(b_1) = \frac{1}{D}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sigma_i^2}$$

$$s(b_0, b_1) = -\frac{1}{D}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{\sigma_i^2}$$

b_0 ：切片

b_1 ：傾き

n ：検量線作成点数

x_i ：検量線作成に使用したi番目標準物質の炭素量

σ_i^2 ：測定値y_iの分散

ここで先に作成した検量線

$$y = 1.035x + 0.0065$$

の不確かさを計算する。

ただし、測定値y_iの分散(σ_i^2)については、測定値の標準偏差が測定値にほぼ比例すると考え、また、JIS G 1211の付属書に記述されている炭素含有率に対する許容差の値から、

$$\sigma_i = 0.0048 y_i + 0.011$$

とし、検量線による分析値の分散を計算した。

検量線作成に使用したデータを用いて、推定分散$s^2(b_0)$、$s^2(b_1)$、及び推定相関係数$r(b_0、b_1)$を求めると以下の結果を得る（Table 32）。

これらの値を使用し、$u(b_0)=s(b_0)$、$u(b_1)=s(b_1)$と置き換えて検量線による測定値の分散を以下の式で計算できる。

$$u^2(y) = s^2(b_0) + s^2(b_1)x^2 + 2s(b_0)s(b_1)r(b_0, b_1)x$$

この式で計算した炭素濃度(x)に対する検量線の偏差($u(y)$)をグラフにしたものがFig.21である。

(5) 検量線作成に使用する炭素含有基準物質について

JIS G 1211－炭素定量法－（ISO 9556）には、高周波誘導加熱炉燃焼赤外線吸収法の検量線の作成に使用する炭素含有基準物質として、スクロース（しょ糖）、炭酸バリウム、炭酸ナトリウムが採用されている。この内スクロース及び炭酸ナトリウムは溶液として微量の炭素の分析にも使用される。そこで、検量線作成のためのこれらの

Table 32 Values of the estimated variation $s^2(b_0)$, $s^2(b_1)$ and estimated coefficient of correlation $r(b_0、b_1)$

$s^2(b_0)$	4.276E-05
$s^2(b_1)$	9.445E-06
$r(b_0、b_1)$	-0.5214
D	3.401E+09

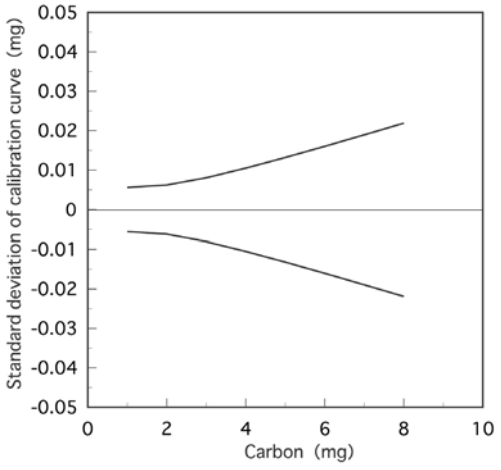

Fig.21 Standard deviation of measured value by calibration curve method

炭素含有試料物質3種類及び炭素粉末（純度99.99%以上）の4種類について定められた手順に従ってそれぞれ検量線を作成した。作成した検量線をFig.22に示す。

これから基準物質の違いにより検量線の傾きが変化することが分かる。炭酸バリウムの傾きが最も大きく、ついで炭素粉末、最も小さいのがスクロースと炭酸ナトリウム（これらには差がほとんど見られなかった）であった。使用した試薬の純度は、炭素粉末が99.99%以上であるが、他は99.9%以上であり直線の違いが純度だけの影響とは考えにくい。すなわち試薬に実際に含まれる炭素量の違いや燃焼のプロセスの違いにより差が生じたものと考えられるが、詳細については現在検討中である。

そこで、同じ日にスクロース、炭酸バリウム、炭酸ナトリウムを用いてそれぞれ検量線を作成し、いくつかの試料を定量した。定量した試料は、今回作製した鉄－炭素系合金のC2とC4及びLECO社製の試料2種（0.176mass%C、0.448mass%C）、日本鉄鋼認証標準物質（JSS 151-12、0.388mass%C）である。分析結果をTable 33に示した。

表の炭素濃度の既知の3種類の分析値は炭酸バリウムが、試料についている値と比較的一致しており、炭酸ナトリウムとスクロースがやや高い値を示した。

これらの結果を参考にJISにも採用されている炭酸バリウムを基準物質とした検量線法による炭素分析方法を採用することとした。

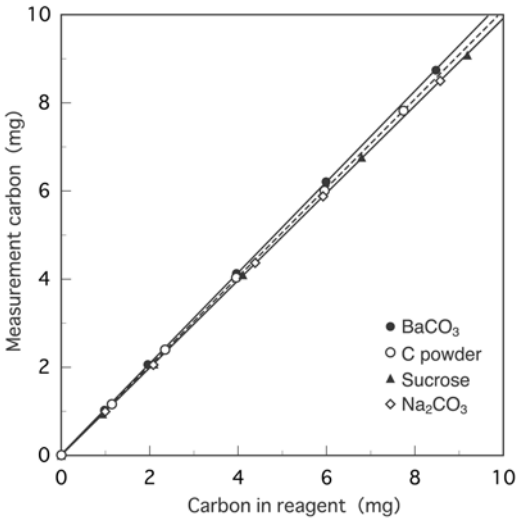

Fig.22　Calibration curves of various carbon reference materials

4.2.4　候補標準物質測定結果

各濃度の試料からそれぞれ6個サンプリングし、前に述べた方法で炭素量を測定した結果をTable 34に示す。

Table 33　Analyzed values measured by calibration curve produced using various carbon reference materials (mass%)

	Barium carbonate	Sodium carbonate	Sucrose
C2-11	0.188	0.194	0.194
C2-11	0.188	0.194	0.193
C4-102	0.458	0.470	0.470
C4-102	0.457	0.469	0.469
LECO 0.176mass%	0.174	0.180	0.179
LECO 0.448mass%	0.446	0.457	0.457
JSS151-12 0.388mass%	0.386	0.396	0.396

Table 34　Results of quantitative carbon analysis of Fe-C alloys

Sample	Number	Mass of specimen (g)	Mass of carbon(mg)	Content(mass%)	
C1	001	1.0313	0.9160	0.0888	
	026	1.0189	0.9143	0.0897	SD
	051	1.006	0.8947	0.0889	0.0008
	073	1.0075	0.9088	0.0902	
	101	1.0787	0.9491	0.0880	Mean
	129	1.0329	0.9131	0.0884	0.0890
C2	001	1.0215	1.9178	0.1877	
	026	1.0628	1.9964	0.1878	SD
	051	1.0177	1.9236	0.1890	0.0008
	073	1.0638	2.0011	0.1881	
	101	1.0308	1.9427	0.1885	Mean
	129	1.0791	2.0140	0.1866	0.1880
C3	001	0.9571	2.6921	0.2813	
	026	1.027	2.8763	0.2801	SD
	051	1.0063	2.8376	0.2820	0.0014
	073	0.9605	2.7096	0.2821	
	101	0.9868	2.7739	0.2811	Mean
	129	0.9917	2.7620	0.2785	0.2808
C4	001	0.8995	4.1420	0.4605	
	026	0.9316	4.3011	0.4617	SD
	051	1.0662	4.9186	0.4613	0.0031
	073	0.8711	4.0336	0.4630	
	101	1.029	4.6731	0.4541	Mean
	129	0.7043	3.2423	0.4604	0.4602
C5	001	0.9177	6.3124	0.6878	
	026	0.8628	5.8174	0.6742	SD
	051	0.9189	6.2897	0.6845	0.0054
	073	0.8656	5.8582	0.6768	
	101	0.7948	5.3707	0.6757	Mean
	129	0.8388	5.7058	0.6802	0.6799

4.2.5　分析における不確かさの評価

(1) 不確かさの要因

炭素量は、これまで述べたように高純度炭酸塩化合物を基準物質として検量線法で求める。

このため測定値の不確かさは、

・測定試料の採取質量の不確かさ
・基準物質（炭酸バリウム）の純度の不確かさ
・炭素量測定に伴う不確かさ（1次近似を用いた検量線法による測定の不確かさ）
・基準物質の燃焼の完全性（すべての炭素がCO_2に変換されるか）
・合金と基準物質の燃焼における等価性

の各因子から成り立っていると考えられる。

ここで基準物質及び鉄－炭素合金の燃焼の完全性については、現在のところ確認の方法がないためいずれの試料についても炭素の燃焼は完全であると仮定し、評価は行わないこととする。

(2) 要因ごとの不確かさ

（a）測定試料採取質量の不確かさ

使用する天秤(島津製作所　AW220)の仕様によると、標準偏差 $\sigma \leq 0.1$mg とあるので、この値を標準不確かさの値とした。

（b）基準物質（炭酸バリウム）の純度の不確かさ

検量線作成に使用した炭酸バリウムの純度は99.9%以上である。これに含まれる炭素量を計算して検量線を作成するため、炭酸バリウムの純度から生じる炭素量の不確かさを見積もる。炭酸バリウム中の炭素の割合の下限と上限は以下のようになり、

99.9%の$BaCO_3$中の炭素の割合の下限：

$0.999 \times 12.01/197.35$

99.9%の$BaCO_3$中の炭素の割合の上限：

$0.999 \times 12.01/197.35 + 0.001$

これを用いて炭素量の割合の分布を推定すると、その区間の上限は0.061795であり、下限は0.060795の一様分布と想定することが妥当であると考えられる。すなわち標準不確かさは次式で見積もることが出来る。

$$u(P_X) = (0.061795 - 0.060795)/\sqrt{3} = 0.001/\sqrt{3} = 0.000577$$

$$\frac{u(P_X)}{P_X} = \frac{0.000577}{0.061795} = 0.0093$$

（c）1次近似を用いた検量線法による炭素量測定値の標準不確かさ

合金中に含まれる炭素量は、あらかじめ作成した検量線を用いて求める。このために検量線作成には、最小二乗１次近似を用いるが、横軸の値の不確かさは縦軸の値の不確かさに比較してかなり小さいと考えられるため、炭素量を求める計算における不確かさには、分析装置の測定値の不確かさだけが影響し、検量線作成のための炭酸バリウムのはかり採りの不確かさは影響を及ぼさないと考えて良い。また炭酸バリウムの純度による不確かさは、横軸の一定のシフト量であるので別に考える。

1次近似を用いた検量線法による測定値の標準不確かさ $u(M_m)$ は以下のように計算することが出来る。

最小二乗法を用いて、１次の検量線を作成する。

$$y = b_0 + b_1 x$$

ここでxは炭酸バリウム中の炭素量(mg)、yは測定で得られた炭素量(mg)である。

この検量線を用いて鉄中の炭素量(x_{pred})を分析装置による測定値(y_{obs})から以下の式で求める。

$$x_{pred} = (y_{obs} - b_0)/b_1$$

鉄中炭素量の予測値の合成標準不確かさに対する式は、前にも述べた不確かさの伝播則による式

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i, x_j)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i, x_j)$$

を前式に適用して求めることが出来る。ここで$u(x_i, x_j)$は推定共分散である。

すなわち

$$u^2(x_{pred}) = \left(\frac{1}{b_1}\right)^2 u^2(y_{obs}) + \left(\frac{1}{b_1}\right)^2 u^2(b_0) + \left(\frac{y_{obs} - b_0}{b_1^2}\right)^2 u^2(b_1) + 2u(b_0, b_1)\left(\frac{y_{obs} - b_0}{b_1^3}\right)$$

$$= \left(\frac{1}{b_1}\right)^2 u^2(y_{obs}) + \left(\frac{1}{b_1}\right)^2 u^2(b_0) + \left(\frac{x_{pred}}{b_1^2}\right)^2 u^2(b_1) + 2u(b_0, b_1)\left(\frac{x_{pred}}{b_1^2}\right)$$

$$= \left(\frac{1}{b_1}\right)^2 \left\{u^2(y_{obs}) + u^2(b_0) + x_{pred}^2 u^2(b_1) + 2x_{pred}u(b_0, b_1)\right\}$$

最小二乗法を適用することで、先の検量線の不確かさの計算の際に求めたb_0、b_1及びそれらの推定分散$s^2(b_0)$、$s^2(b_1)$、及び推定共分散$s(b_0, b_1)$を使用し、$u(b_0)=s(b_0)$、$u(b_1)=s(b_1)$と置き換えて検量線による予測値（X_{pred}）を前式に代入する。また、測定値の分散($u^2(y_{obs})$)については、先の測定値の分散の式から求め、検量線による分析値の分散を計算する。

（d）合成標準不確かさの計算

ここで先に作成した検量線を用いて標準物質を分析した場合の分析装置による測定値yから以下の式ではかり

採った試料中の炭素量M_mを計算する。

$$M_m = (y_{obs} - 0.0065)/1.035$$

鉄－炭素合金中の炭素濃度C(mass%)は、

$$C = \frac{M_m}{10M}$$

ここで、M_m ：はかり採った試料中の炭素量（mg）

M ：はかり採った試料の質量（g）

で与えられる。

そこで、炭素濃度の標準不確かさ$u(C)$は、純度の不確かさのかたよりを加え、以下のようになる。

$$\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 = \left(\frac{u(M_m)}{M_m}\right)^2 + \left(\frac{u(P_X)}{P_X}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2$$

よって、合成標準不確かさは各要素の標準不確かさから以下のようになる。

$$u(C) = C\sqrt{\left(\frac{u(M_m)}{M_m}\right)^2 + (0.0093)^2 + \left(\frac{0.0001}{M}\right)^2}$$

各試料の分析結果をTable 35, 36に示す。

4.3　EPMA測定

4.3.1　試料前処理

前処理として、フェノール樹脂に埋め込み、240、 320、400、 600番のエメリー研磨紙、粒径6μmのダイヤモンドペースト、粒径0.3μmのアルミナ研磨剤で研磨した後、粒径0.05μmのアルミナ研磨剤を用い鏡面研磨を行った。研磨後試料をフェノール樹脂から取り出し、アセトンで洗浄した後、EPMA測定に供した。

4.3.2　測定手順および測定条件の設定

EPMA測定には、産業技術総合研究所の日本電子株式会社製JXA-8800を用いた。

取得するデータは、鉄及び炭素の特性X線ピークX線強度、バックグラウンドX線強度、さらに取得したX線強度の信頼性を確認するための補足的なデータ（使用した分光結晶（面間隔）、ピーク測定位置、バックグラウンド測定位置、照射電流値等）である。測定の詳細を以下に示す。

(1) 測定手順

試料を装置に装着した後、装置の真空が3×10^{-6}Torr以下となってから、電子ビームを発生させ、照射電流値をFaraday cupで測定し、変動が0.3%/hr以下であることを確認して以下の測定条件で測定する。

(2) 測定条件

加速電圧：15kV

照射電流：50nA

ビーム径：直径1.6μm（実測値）

試料移動速度：2.5μm/s

データ取得時間：2 s

(3) ピーク及びバックグラウンド測定

ピーク及びバックグラウンドの測定法は以下のとおりである。

ピーク特性X線：C Kα、Fe Kα

ピーク位置は、試料交換毎に測定特性X線のピーク位置を特性X線スペクトルで確認する。

バックグラウンド：バックグラウンド測定は、純度99.99%以上の純鉄上で分光器をC-Kαピーク波長に設定して計測する。測定方法は、特性X線の場合と同様とする。

(4) 分析位置の設定

熱処理による表面脱炭層の影響をなくすため、分析位置は、Fig.23に示すように試料の外周面近傍を除き試料面全体でほぼ均等に20の測定位置で測定した。後で述べるが汚染の影響を低減させる目的で鉄－クロムや鉄－ニッケル合金の測定の場合と測定条件を変更し、電子ビーム径を通常よりやや大きくし、走査速度もやや大きめに設定し、線分析を行った。

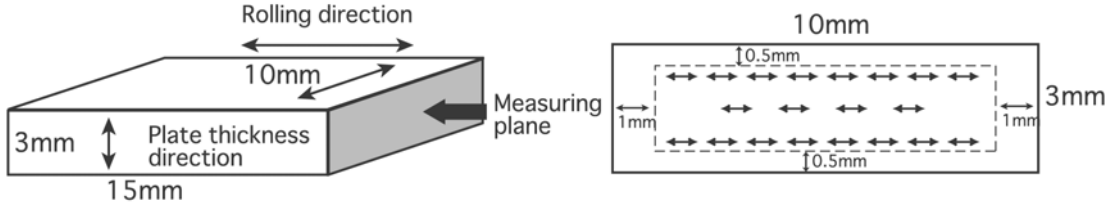

Fig.23　Measurement position

Table 35　Standard deviation of mass and content of carbon

Number	Mass of specimen(g)	Mass of Carbon(mg)	Standard deviation(mg)	Carbon content (mass%)	Standard deviation (mass%)
C1-001	1.0313	0.9160	0.01583	0.0888	0.00154
C1-026	1.0189	0.9143	0.01582	0.0897	0.00155
C1-051	1.006	0.8947	0.01574	0.0889	0.00156
C1-073	1.0075	0.9088	0.01580	0.0902	0.00157
C1-101	1.0787	0.9491	0.01597	0.0880	0.00148
C1-129	1.0329	0.9131	0.01582	0.0884	0.00153
Mean				0.0890	0.0015
C2-001	1.0215	1.9178	0.02039	0.1877	0.00200
C2-026	1.0628	1.9964	0.02077	0.1878	0.00195
C2-051	1.0177	1.9236	0.02042	0.1890	0.00201
C2-073	1.0638	2.0011	0.02079	0.1881	0.00195
C2-101	1.0308	1.9427	0.02051	0.1885	0.00199
C2-129	1.0791	2.0140	0.02085	0.1866	0.00193
Mean				0.1880	0.0020
C3-001	0.9571	2.6921	0.02419	0.2813	0.00253
C3-026	1.027	2.8763	0.02512	0.2801	0.00245
C3-051	1.0063	2.8376	0.02492	0.2820	0.00248
C3-073	0.9605	2.7096	0.02428	0.2821	0.00253
C3-101	0.9868	2.7739	0.02460	0.2811	0.00249
C3-129	0.9917	2.7620	0.02454	0.2785	0.00247
Mean				0.2808	0.0025
C4-001	0.8995	4.1420	0.03163	0.4605	0.00352
C4-026	0.9316	4.3011	0.03246	0.4617	0.00348
C4-051	1.0662	4.9186	0.03571	0.4613	0.00335
C4-073	0.8711	4.0336	0.03106	0.4630	0.00357
C4-101	1.029	4.6731	0.03441	0.4541	0.00334
C4-129	0.7043	3.2423	0.02698	0.4604	0.00383
Mean				0.4602	0.0035
C5-001	0.9177	6.3124	0.04312	0.6878	0.00470
C5-026	0.8628	5.8174	0.04048	0.6742	0.00469
C5-051	0.9189	6.2897	0.04300	0.6845	0.00468
C5-073	0.8656	5.8582	0.04070	0.6768	0.00470
C5-101	0.7948	5.3707	0.03810	0.6757	0.00479
C5-129	0.8388	5.7058	0.03988	0.6802	0.00475
Mean				0.6799	0.0047

Table 36　Calculation of various uncertainties in carbon analysis

Number	Content of C(mass%)	Rlative uncertainty(%)			Combined relative uncertainty(%)	Combined uncertainty(mass%)
		C content	Mass	Purity		
C1-001	0.0888	0.0173	0.0001	0.0093	0.0196	0.0017
C1-026	0.0897	0.0173	0.0001	0.0093	0.0196	0.0018
C1-051	0.0889	0.0176	0.0001	0.0093	0.0199	0.0018
C1-073	0.0902	0.0174	0.0001	0.0093	0.0197	0.0018
C1-101	0.0880	0.0168	0.0001	0.0093	0.0192	0.0017
C1-129	0.0884	0.0173	0.0001	0.0093	0.0197	0.0017
Mean	0.0890	0.0173	0.0001	0.0093	0.0196	0.0017
C2-001	0.1877	0.0106	0.0001	0.0093	0.0141	0.0027
C2-026	0.1878	0.0104	0.0001	0.0093	0.0140	0.0026
C2-051	0.1890	0.0106	0.0001	0.0093	0.0141	0.0027
C2-073	0.1881	0.0104	0.0001	0.0093	0.0139	0.0026
C2-101	0.1885	0.0106	0.0001	0.0093	0.0141	0.0027
C2-129	0.1866	0.0104	0.0001	0.0093	0.0139	0.0026
Mean	0.1880	0.0105	0.0001	0.0093	0.0140	0.0026
C3-001	0.2813	0.0090	0.0001	0.0093	0.0129	0.0036
C3-026	0.2801	0.0087	0.0001	0.0093	0.0128	0.0036
C3-051	0.2820	0.0088	0.0001	0.0093	0.0128	0.0036
C3-073	0.2821	0.0090	0.0001	0.0093	0.0129	0.0036
C3-101	0.2811	0.0089	0.0001	0.0093	0.0129	0.0036
C3-129	0.2785	0.0089	0.0001	0.0093	0.0129	0.0036
Mean	0.2808	0.0089	0.0001	0.0093	0.0129	0.0036
C4-001	0.4605	0.0076	0.0001	0.0093	0.0120	0.0055
C4-026	0.4617	0.0075	0.0001	0.0093	0.0120	0.0055
C4-051	0.4613	0.0073	0.0001	0.0093	0.0118	0.0054
C4-073	0.4630	0.0077	0.0001	0.0093	0.0121	0.0056
C4-101	0.4541	0.0074	0.0001	0.0093	0.0119	0.0054
C4-129	0.4604	0.0083	0.0001	0.0093	0.0125	0.0057
Mean	0.4602	0.0076	0.0001	0.0093	0.0120	0.0055
C5-001	0.6878	0.0068	0.0001	0.0093	0.0115	0.0079
C5-026	0.6742	0.0070	0.0001	0.0093	0.0116	0.0078
C5-051	0.6845	0.0068	0.0001	0.0093	0.0115	0.0079
C5-073	0.6768	0.0069	0.0001	0.0093	0.0116	0.0079
C5-101	0.6757	0.0071	0.0001	0.0093	0.0117	0.0079
C5-129	0.6802	0.0070	0.0001	0.0093	0.0116	0.0079
Mean	0.6799	0.0069	0.0001	0.0093	0.0116	0.0079

4.3.3　EPMAによる測定結果

得られたデータは、以下の不感時間補正、照射電流値補正を行った。

・不感時間補正（Dead time correction）

不感時間補正による計数率（I_{cps}）は、次式で得られる。

$$I_{cps} = \frac{X/t}{1-\tau X/t}$$

ここで

X：計測X線のカウント数

t ：計測時間

τ ：不感時間（JXA-8800では τ=1.1μs）

・照射電流値補正

各測定における照射電流値を設定電流値に換算することにより補正を行った。

各炭素濃度の合金から切り出した位置がほぼ均等となるようサンプリングした6個の試料についての結果（補正後のC Kα特性X線強度）の一例をTable 37及びFig.24に示す。

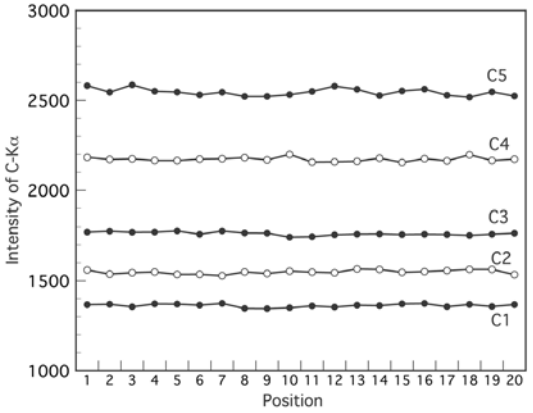

Fig.24　Carbon distribution in C3(Fe-0.3mass%C) sample

Table 37　Measured values of C3(Fe-0.3mass%C) sample by EPMA（C-Kα intensity after correction）（count）

Position	004	029	054	076	098	126
1	1770.6	1731.7	1910.9	1787.3	1787.9	1784.9
2	1775.6	1730.2	1897.4	1838.8	1795.4	1783.2
3	1769.9	1736.4	1876.5	1791.1	1768.2	1792.9
4	1770.6	1741.9	1885.0	1798.1	1784.7	1771.2
5	1777.2	1754.3	1821.6	1761.7	1799.7	1785.2
6	1758.7	1733.4	1847.3	1746.6	1784.1	1772.8
7	1776.6	1734.9	1837.8	1752.2	1775.0	1763.0
8	1765.8	1736.7	1834.0	1746.0	1780.0	1769.0
9	1764.8	1742.8	1805.5	1769.9	1787.0	1759.6
10	1742.7	1737.8	1799.7	1777.3	1806.0	1777.7
11	1745.2	1748.1	1777.6	1792.6	1819.4	1773.2
12	1755.8	1753.7	1770.3	1765.6	1802.7	1789.2
13	1759.2	1726.7	1912.8	1777.6	1794.3	1776.2
14	1760.3	1749.8	1883.6	1780.7	1777.0	1778.8
15	1757.0	1753.3	1880.9	1755.9	1797.4	1772.1
16	1758.7	1732.2	1879.0	1747.5	1807.7	1767.1
17	1757.2	1735.6	1851.5	1760.1	1789.7	1758.6
18	1752.4	1723.5	1771.5	1744.6	1768.7	1754.9
19	1759.0	1743.1	1784.6	1751.0	1771.2	1784.6
20	1764.3	1739.6	1799.8	1766.8	1784.8	1783.5
Mean	1762.1	1739.3	1841.4	1770.6	1789.0	1774.9
SD	9.57	8.98	47.87	23.32	13.86	10.67
CV(%)	0.54	0.52	2.60	1.32	0.77	0.60

4.3.4　EPMA測定データの統計解析

第２章及び3.3.5で述べたようにEPMA測定から求める試料間、分析点間、及び繰り返し測定の分散を計算することでEPMA測定の平均値の標準偏差を計算することができる。

EPMA測定結果（平均ピーク強度と平均バックグラウンド強度）と化学分析結果から求めた変換係数C及びEPMA測定結果の分散分析から得られるEPMA測定の平均値の標準偏差をTable 38に示す。

4.3.5　電子ビーム照射による表面汚染の影響の評価

前に述べたEPMA測定からの試料の分散の算出では、分析点における繰り返し測定を行い、測定の分散等を求めている。しかし炭素の特性X線測定では、装置に依存するが、電子ビーム照射部における汚染による影響を受ける。すなわち、電子ビームを連続して同一場所に照射すると、照射時間とともに炭素の特性X線の強度が徐々に強くなる。このことは、同一点の繰り返し測定にて繰り返し回数が増えるに連れ、繰り返し測定誤差に加えて汚染による炭素の特性X線の強度の増加分が加わることとなり、正確な繰り返し測定誤差評価ができない。しかし汚染による炭素の表面への付着量が、純鉄を含め分析組成範囲の合金について一定である、言い換えると表面の単位時間当たりの汚染炭素量のばらつきが繰り返し測定のばらつきに対して十分に小さければ、測定時間を一定とすることで汚染の影響を除去することができる。

分析点20点について各測定5秒間の5回繰り返し測定を行った結果をFig.25に示す。各点の測定結果とも右上がりの傾向を示し、表面汚染の影響が見られる。

Table 38には、5回の繰り返しのデータを回帰直線で近似したときの切片の値（汚染がない場合の炭素の特性X線の強度と考えられる）と電子ビーム照射20秒間の汚染によると考えられる炭素の特性X線の増加量を計算した結果を示す。

これを見ると切片の変動に比べて増加量（回帰直線の傾き）の変動が非常に大きいことが分かる。すなわち汚染による炭素の特性X線の強度のばらつきの影響を無視することはできないと判断できる。そこで、鉄－炭素合金のEPMA測定では各点の繰り返し測定に変えて、各点の線分析測定を行った。また汚染の影響を低減させる目的で電子ビーム径を通常よりやや大きくし、走査速度もやや大きめに設定した。

Table 38　Standard deviation and variation of measured value

	C1	C2	C3	C4	C5
Variation between specimen	467.5	584.3	1160.4	1698.8	73.5
Variation between position	786.3	903.7	496.0	726.7	378.8
Variation between measurement	2714.2	2792.9	2812.5	4759.4	17950.3
Measurement of EPMA(count)					
004	1362.1	1548.5	1762.1	2172.2	2545.8
029	1351.9	1584.5	1739.3	2150.4	2539.8
054	1380.7	1610.2	1841.4	2242.2	2526.4
076	1415.6	1582.2	1770.6	2234.4	2554.9
098	1376.7	1548.3	1789.0	2171.3	2553.3
126	1392.7	1595.7	1774.9	2146.9	2548.5
Mean	1380.0	1578.2	1779.5	2186.2	2544.8
Chemical analysis(mass%)	0.0890	0.1880	0.2808	0.4602	0.6799
Mean of BG	1181.8	1181.8	1181.8	1181.8	1181.8
Variance of BG	1921.5	1921.5	1921.5	1921.5	1921.5
C	2226.6	2108.6	2128.7	2182.6	2004.7
Variance	1.719E-05	2.377E-05	4.377E-05	6.094E-05	4.659E-06
Standard deviation(mass%)	0.00415	0.00488	0.00662	0.00781	0.00216

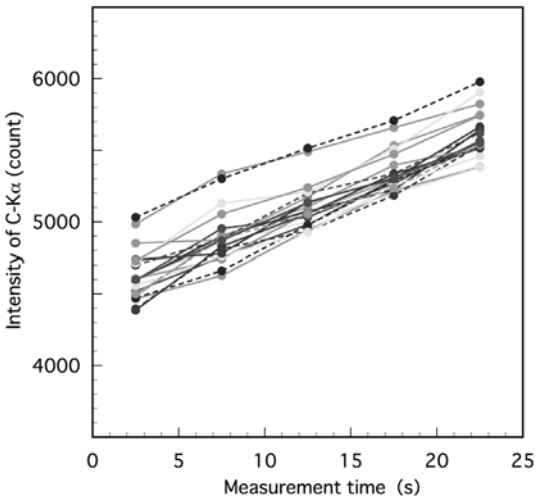

Fig.25 Repetitive measurement of X-ray intensity at same position with electron irradiation

Table 39から20秒間の表面汚染による炭素の特性X線強度の増加量は平均約1000カウントでありほぼ直線的に増加しているため、約50カウント／秒となる。本測定に使用したビーム径1.6μm、試料移動速度2.5umの線分析条件では、1点におけるビームの照射時間はおよそ0.6秒であり、各点での汚染による炭素の特性X線強度の増加量は約30カウントであり、X線強度の変動は理論的に計算される標準偏差（特性X線平均強度の平方根）に比較しても小さくなっている。線分析における50点の特性X線強度の測定結果の一部をFig.26に示す。

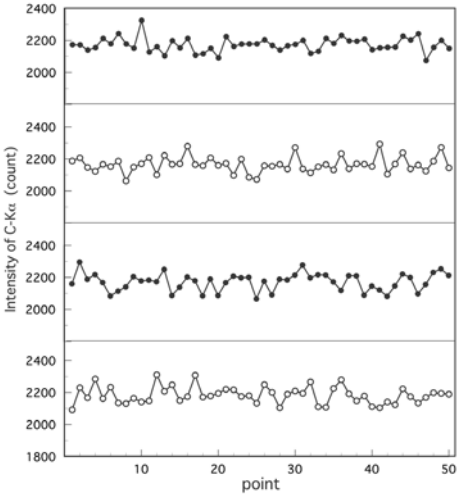

Fig.26　Distribution of C-Kα intensity

Table 39　Regression coefficient of C-Kα intensity changes over the passage of time

Sample	1		26		51	
Position	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope
1	4374.5	896.7	4952.1	1254	4373.2	984.1
2	4281.3	1035.3	4791.3	1124.7	4389.8	922.2
3	4334.7	1048.1	4865.9	754	4321.7	977
4	4338	1087.6	4327.9	1114.8	4494.6	1005.7
5	4322.4	1123.2	4310.6	1136.2	4278.2	1196.7
6	4287.2	1064.8	4628.2	973.3	4534.1	851.5
7	4161.4	1005.4	4933.6	1167.7	4621.2	765.5
8	4228.7	895.5	4332.7	965.1	4693.7	884.2
9	4260.7	1253.1	4297.4	924	4586	968.2
10	4340.2	1097.1	4341.7	930.4	4697.7	846.9
11	4405	842.6	4408.9	2249.3	4503	861.4
12	4279.1	1042.2	4339.9	1085.5	4409.9	1054.3
13	4310.4	1041.4	4538	1101.2	4472.4	1120.1
14	4266.4	1210.1	4431	997.9	4380.3	1053.3
15	4239	1214.6	4288.3	1109.5	4480.2	1079.8
16	4478.5	951.1	4494.1	1556.3	4372.9	1080.9
17	4385.9	928.7	4370.5	979.4	4405.5	1076
18	4423.8	1001.9	4439.4	894.8	4441.7	1063.2
19	4319.3	1246.7	4155	1223.4	4351.5	1155.1
20	4489	1000.9	4262.2	1153.6	4428.7	1157.2
Mean	4326.3	1049.4	4475.4	1134.8	4461.8	1005.2
SD	82.69	117.84	235.77	310.73	116.79	119.4
CV(%)	1.91	11.23	5.27	27.38	2.62	11.88

4.3.6　均質性の評価（化学分析およびEPMA測定による）

均質性は、調製された130個の試料から６個を選び、それらの面内20箇所においてEPMAによる線分析による測定結果から検討した。また同じ数の試料について高周波誘導加熱炉燃焼を用いた赤外線吸収法による炭素分析も行った。EPMA測定の結果を分散分析した結果をTable 40に示す。

この表の測定誤差、分析点間、試料間変動の平均平方の期待値は、それぞれ

s_E^2

$s_E^2 + 50s_P^2$

$s_E^2 + 50s_P^2 + 1000s_S^2$

となる。ここで、s_E^2, s_P^2, s_S^2はそれぞれ測定、試料内の分析位置、試料間の分散である。

それぞれの平均平方から各分散を求めると、Table 41のようになる。

この結果から測定の分散が最も大きく、C3、4を除き試料間の分散が最も小さいことが分かる。また、Table 42にEPMA測定と化学分析による試料間の標準偏差及び変動係数を示す。C3、4のEPMA測定の変動係数がやや大きな値を示すが、化学分析値にはそのような傾向は認められないため、測定誤差の影響と考えられる。これらのばらつきは、後述の特性値の不確かさと比べても大きくないため、試料間の均質性については実用上問題のないレベルであると判断される。

本標準物質の値付けのための試料は、鋳造インゴットの上部から下部にかけてほぼ均等にサンプリングした。そこでこのサンプリングの位置による試料組成のばらつきを見るため、上、中、下の３つのグループに分け分散分析を行った。その結果をTable 43に示す。これらの結果、グループ間には有意な差が認められず、切り出し位置によらず組成的に均質であることが分かる。

Table 40　Analysis of variance table for measurement value

C1	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	2547601	5	509520
Variation between position	4791553	114	42031
Variation between measurement	15959627	5880	2714

C2	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	3161537	5	632307
Variation between position	5469384	114	47977
Variation between measurement	16422331	5880	2793

C3	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	5940036	5	1188007
Variation between position	3147652	114	27611
Variation between measurement	16537612	5880	2813

C4	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	8699476	5	1739895
Variation between position	4684626	114	41093
Variation between measurement	27985461	5880	4759

C5	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square
Variation between specimen	552108	5	110422
Variation between position	4205667	114	36892
Variation between measurement	105547855	5880	17950

Table 41　Variances among the measurements, measurement positions and specimens

	C1	C2	C3	C4	C5
Variation between specimen	467.5	584.3	1160.4	1698.8	73.5
Variation between position	786.3	903.7	496.0	726.7	378.8
Variation between measurement	2714.2	2792.9	2812.5	4759.4	17950.3

Table 42 Standard deviation and coefficient of variation among specimens calculated by EPMA measurements and chemical analysis

EPMA peak intensity (count)

	C1	C2	C3	C4	C5
004	1362.1	1548.5	1762.1	2172.2	2545.8
029	1351.9	1584.5	1739.3	2150.4	2539.8
054	1380.7	1610.2	1841.4	2242.2	2526.4
076	1415.6	1582.2	1770.6	2234.4	2554.9
098	1376.7	1548.3	1789.0	2171.3	2553.3
126	1392.7	1595.7	1774.9	2146.9	2548.5
Mean	1380.0	1578.2	1779.5	2186.2	2544.8
SD	22.6	25.1	34.5	41.7	10.5
CV(%)	1.64	1.59	1.94	1.91	0.41

Chemical analysis (mass%)

	C1	C2	C3	C4	C5
001	0.0888	0.1877	0.2813	0.4605	0.6878
026	0.0897	0.1878	0.2801	0.4617	0.6742
051	0.0889	0.1890	0.2820	0.4613	0.6845
073	0.0902	0.1881	0.2821	0.4630	0.6768
101	0.0880	0.1885	0.2811	0.4541	0.6757
129	0.0884	0.1866	0.2785	0.4604	0.6802
Mean	0.0890	0.1880	0.2808	0.4602	0.6799
SD	0.0008	0.0008	0.0014	0.0031	0.0054
CV(%)	0.93	0.43	0.48	0.68	0.79

Table 43　Analysis of variance table for sampling position

C1

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	2.10E-06	2	1.05E-06	2.41	0.24
Within group	1.30E-06	3	4.35E-07		
Sum	3.40E-06	5			

C2

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.12E-06	2	5.58E-07	0.80	0.53
Within group	2.10E-06	3	6.99E-07		
Sum	3.22E-06	5			

C3

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	5.09E-06	2	2.55E-06	1.87	0.30
Within group	4.07E-06	3	1.36E-06		
Sum	9.16E-06	5			

C4

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	2.69E-05	2	1.34E-05	1.87	0.30
Within group	2.15E-05	3	7.17E-06		
Sum	4.84E-05	5			

C5

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Ratio of variance	P-value
Between group	1.10E-05	2	5.52E-06	0.13	0.89
Within group	1.32E-04	3	4.41E-05		
Sum	1.43E-04	5			

4.3.7　特性値および不確かさ決定

前に述べた各合金濃度の炭素濃度の定量分析結果は、Table 44の通りである。

合成標準不確かさ$u(W)$は、試料間の偏差を含めた化学分析の不確かさu_cにEPMAの測定から求めた不確かさ$u(X)$（偏差の値$\sigma_{\overline{W}}$）を加えたものであるから

$$u(W)=\sqrt{u^2(X)+u_c^2}$$

実際にEPMA測定によって得られた値（前表参照）を使って不確かさの計算を行う。

（例：C5の場合の計算例）

$\overline{X}_{\bullet\bullet}=2544.8,\ n_P=20,\ n_E=50$

であるから、これらの値からV_Sを求めることができ、

$\overline{B}=1181.8$　から

$C=\dfrac{2544.8-1181.8}{0.680}=2004.7$ となる。

また　$\sigma_B^2=1921.5$　であるから

$\sigma_{\overline{W}}=0.00216$　を得る。

試料間の標準偏差を含めた化学分析の不確かさを考慮して、

$$u(W)=\sqrt{\sigma_{\overline{W}}^2+u_c^2}$$
$$=\sqrt{0.0022^2+(0.0079^2+0.0054^2)}=0.0098$$

ここで、包含係数k=2とすると、拡張不確かさUは

$U=2\times0.0098=0.0196\cong0.020$（質量分率%）となる。

すなわち、この標準物質の特性値は

$0.680\pm0.020\%$

と表される。

同様にして他の合金についても不確かさを求めると、Table 45のようになる。

Table 44　Carbon contents and uncertainties by chemical analysis

	Carbon content(mass%)	Relative standard uncertainty(%)	Standard uncertainty(mass%)
C1	0.0890	0.0196	0.0017
C2	0.1880	0.0140	0.0026
C3	0.2808	0.0129	0.0036
C4	0.4602	0.0120	0.0055
C5	0.6799	0.0116	0.0079

Table 45　Carbon contents and uncertainties(chemical analysis and EPMA measurement) of Fe-C reference materials

	C1	C2	C3	C4	C5
Analyzed value (mass%)	0.0890	0.1880	0.2808	0.4602	0.6799
Relative standard uncertainty(%)					
Calibration curve method	0.0173	0.0105	0.0089	0.0076	0.0069
Gravimetry	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Purity of reagent	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093
Combined relative uncertainty(%)	0.0196	0.0140	0.0129	0.0120	0.0116
Combined standard uncertainty of chemical analysis(mass%)	0.0017	0.0026	0.0036	0.0055	0.0079
Standard deviation of specimen(mass%)	0.0008	0.0008	0.0014	0.0031	0.0054
Relative standard uncertainty of EPMA measurement(%)	0.0466	0.0259	0.0236	0.0170	0.0032
Standard uncertainty of EPMA measurement(mass%)	0.0041	0.0049	0.0066	0.0078	0.0022
Combined standard uncertainty(mass%)	0.00457	0.00560	0.00766	0.01006	0.00980
Expanded uncertainty(mass%)	0.009	0.012	0.016	0.020	0.020

まとめ

本報告では電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）による鉄鋼中の炭素、クロム及びニッケルの局所分析用認証標準物質の開発について、候補標準物質の製造、化学分析及びEPMA測定によるその特性値、均質性及び不確かさの評価法について述べた。

第１章では、本標準物質が使用されるEPMA分析について原理及び装置の概要、定性及び定量分析法について簡単に説明し、信頼性に高い定量分析における標準物質の重要性について述べた。

第２章では、特性値及び不確かさの算出方法について述べた。特に各合金について共通なEPMA測定による不確かさの算出方法については詳細に記述した。

第３章では、鉄－クロム、鉄－ニッケル合金認証標準物質の開発について候補標準物質の製造、特性値及び不確かさの決定について述べた。得られた結果は以下の通りである。

・クロムを約5～40 mass%含む鉄－クロム合金で試料全体にわたり、ミクロ偏析や介在物を極力抑えた合金を作製することが出来た。
・ニッケルを約5～60 mass% 含む鉄－ニッケル合金では、低ニッケル合金でオーステナイト相が不安定なため焼き入れ性を向上させるため炭素及びマンガンを微量添加するとともに熱処理条件を最適化することで試料全体にわたり、ミクロ偏析や介在物を極力抑えた合金を作製することが出来た。
・クロム及びニッケルの化学分析においてクロム標準液及びニッケル標準液を使用することで滴定の終点決定に伴うバイアスを除くことができた。さらにニッケルの分析においては、ろ液中に残存するニッケル量の補正を行った。これらの結果は同一水準内の6試料に対する平均値とし、それら6試料間のばらつきを含めた不確かさを評価した。
・EPMAによる測定値を統計的な手法（分散分析）を用いて解析し、測定及び試料に起因する不確かさの評価を行った。

第４章では、鉄－炭素合金認証標準物質の開発に関する候補標準物質の製造、特性値及び不確かさの決定につ

いて述べた。得られた結果は以下の通りである。

・炭素を約0.1～0.7mass% 含む鉄－炭素合金で試料全体にわたり、均一なマルテンサイト組織にするための合金組成及び熱処理条件を見出した。これにより炭素のミクロ偏析を極力抑えた合金を作製することが出来た。
・高周波誘導加熱炉燃焼赤外線吸収法を用いる炭素分析において、検量線の作成に使用する炭素含有標準物質の違いによって炭素の含有量や燃焼の状態が異なり、炭酸ガス発生量に差が生じたと考えられる現象が観察された。詳細については検討中である。
・炭素分析における検量線法による測定値の不確かさの評価の検討を行った。
・炭素分析結果は同一水準内の6試料に対する平均値とし、それら6試料間のばらつきを含めた不確かさを評価した。
・EPMAによる測定値を統計的な手法（分散分析）を用いて解析し、測定及び試料に起因する不確かさの評価を行った。

参考文献

1) 笠田洋文：鳥取大学工学部技術部報告，Vol.1(2002), 35.
2) 日本表面科学会編：電子プローブマイクロアナライザー（丸善，1998）.
3) 標準物質の認証－一般的及び統計学的原則（JIS Q 0035：1997（ISO GUIDE 35：1989)),（財）日本規格協会.
4) 飯塚幸三監修：計測における不確かさの表現のガイド（日本規格協会，2000）.
5) EURACHEM/CITAC Guide：Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement，(Second Edition),（2000）.
6) J. R. Taylor：An Introduction to Error Analysis, (1997) .
7) 吉澤康和：新しい誤差論（共立出版, 2000), 第７章, 第８章.
8) 例えば　日本金属学会編：金属データブック（丸善, 1993)，133.
9) 鉄及び鋼中のクロム定量方法（JIS G 1217-1992)，日本規格協会.
10) フェロクロム分析方法（JIS G 1313-2000)，日本規格協会.
11) 鉄及び鋼－ニッケル定量方法（JIS G 1216-1997)，日本規格協会.
12) 鉄及び鋼中の炭素定量法（JIS G1211-1995)，日本規格協会.
13) 針間矢宣一：日本鉄鋼協会講演論文集，Vol.6(1993), 1286.
14) 猪熊康夫：日本鉄鋼協会講演論文集，Vol.6(1993), 1290.
15) 岡　圭一：日本金属学会報，Vol.33(1995)，258.
16) 針間矢宣一，岡野輝雄：鉄と鋼，Vol.66(1980)，552.
17) 稲本　勇：ぶんせき，(1990)，328.

（付録１）回帰直線における係数の分散及び共分散

測定量XとYの間に関係式

$$Y = a + bX$$

があり、X及びYの分散がX及びYの値により異なる場合を考える。

測定値をx_i 、y_iとし、その分散をσ_{Xi}^2、σ_{yi}^2で表し、測定値x_i、y_iの真の値をx_{i0}、y_{i0}とする。

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - x_{i0})^2}{\sigma_{xi}^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(y_i - y_{i0})^2}{\sigma_{yi}^2}$$
$$= \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - x_{i0})^2}{\sigma_{xi}^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(y_i - a - bx_{i0})^2}{\sigma_{yi}^2}$$

を最小にするa、 b、 x_{i0} を求めればよい。

これを満たす条件は

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \sum \frac{2}{\sigma_{yi}^2}(y_i - bx_{i0} - a) = 0$$
$$\frac{\partial S}{\partial b} = \sum \frac{2x_{i0}}{\sigma_{yi}^2}(y_i - bx_{i0} - a) = 0$$
$$\frac{\partial S}{\partial x_{i0}} = \frac{2}{\sigma_{xi}^2}(x_i - x_{i0}) + \frac{2b}{\sigma_{yi}^2}(y_i - bx_{i0} - a) = 0$$

であるから、これらの連立方程式を解けばよい。

すなわち、係数a、bは、x_1、・・・、x_i、y_1・・・、y_iの関数として表される。

係数a とbの分散$u^2(a)$、$u^2(b)$は、誤差の伝播法則から以下の式で与えられる。

$$u^2(a) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{xi}^2 + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{yi}^2$$
$$u^2(b) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{xi}^2 + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{yi}^2$$

一方、aとbの共分散$u(a, b)$は以下の式で与えられる。

$$u(a,b) = \sum \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right) \sigma_{xi}^2 + \sum \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right) \sigma_{yi}^2$$

（Xの分散が無視できる場合、Yの値によりYの分散が異なる時）

横軸(X)の値の分散が縦軸(Y)の値の分散に比較して無視できる場合は、$\sigma_{Xi}=0$であるから、$x_{i0}=x_i$となり、最初の２式から、以下の連立方程式をa、bについて解けばよい。

$$a \sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} + b \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} = \sum \frac{y_i}{\sigma_{yi}^2}$$
$$a \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} + b \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} = \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_{yi}^2}$$

すなわち、以下の結果を得る。

$$a = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} \sum \frac{y_i}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \\ \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{D} \left(\sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{y_i}{\sigma_{yi}^2} - \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_{yi}^2} \right)$$

$$b = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} \sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{y_i}{\sigma_{yi}^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_{yi}^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{D} \left(\sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_{yi}^2} - \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{y_i}{\sigma_{yi}^2} \right)$$

$$D = \begin{vmatrix} \sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \end{vmatrix} = \sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} - \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \right)^2$$

係数a、b分散は、誤差の伝播法則から

$$u^2(a) = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{xi}^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{yi}^2 \right]$$
$$u^2(b) = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{xi}^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{yi}^2 \right]$$

で$\sigma_{Xi}=0$とおけばよいから

$$u^2(a) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{yi}^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{\sigma_{yi}^2}{D^2} \left(\frac{1}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} - \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} \right)^2$$
$$= \frac{1}{D^2} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 - 2 \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} \sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} + \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 \right)$$
$$= \frac{1}{D^2} \left(\sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 - 2 \sum \frac{x_i}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} \sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} + \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 \right)$$
$$= \frac{1}{D^2} \left(\sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 - \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} \right)^2 \right)$$
$$= \frac{1}{D^2} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2} \left(\sum \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \sum \frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2} - \left(\sum \frac{x_j}{\sigma_{yj}^2} \right) \right) = \frac{1}{D} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}$$

$$u^2(b)=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial b}{\partial y_i}\right)^2\sigma_{yi}^2=\sum_{i=1}^{n}\frac{\sigma_{yi}^2}{D^2}\left(\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}-\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2$$

$$=\frac{1}{D^2}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\right)^2-2\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}+\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)$$

$$=\frac{1}{D^2}\left(\sum\frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\right)^2-2\sum\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}+\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)$$

$$=\frac{1}{D^2}\left(\sum\frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\right)^2-\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)$$

$$=\frac{1}{D^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{1}{\sigma_{yj}^2}\sum\frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}-\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)=\frac{1}{D}\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}$$

となる。

また、*a*と*b*の共分散*u(a，b)*は、

$$u(a,b)=\sum\left(\frac{\partial a}{\partial x_i}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial x_i}\right)\sigma_{xi}^2+\sum\left(\frac{\partial a}{\partial y_i}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial y_i}\right)\sigma_{yi}^2$$

でσ_{Xi}=0とおいて以下のようになる。

$$u(a,b)=\sum\left(\frac{\partial a}{\partial y_i}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial y_i}\right)\sigma_{yi}^2$$

$$=\frac{1}{D^2}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2}-\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)\left(\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}-\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)\sigma_{yi}^2$$

$$=\frac{1}{D^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sigma_{yi}^2}\left(\sum\frac{x_j^2}{\sigma_{yj}^2}-x_i\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)\left(x_i\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}-\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)$$

$$=\frac{1}{D^2}\left(-\sum\frac{x_i^2}{\sigma_{yi}^2}\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}+\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)$$

$$=\frac{1}{D^2}\left(\sum\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}\left(-\sum\frac{x_i^2}{\sigma_{yj}^2}\sum\frac{1}{\sigma_{yi}^2}+\left(\sum\frac{x_j}{\sigma_{yj}^2}\right)^2\right)\right)$$

$$=-\frac{1}{D}\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{\sigma_{yi}^2}$$

お わ り に

本標準物質の開発は、知的基盤創成・利用技術研究開発に係わる新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託業務として「EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）の定量分析法に用いる鉄基合金の標準物質作製技術開発（平成12～13年度）」という研究課題において財団法人大阪科学技術センターに委託されて実施された研究開発の成果を基盤にしている。また、標準物質の生産においては、産業技術総合研究所の標準物質開発担当者および鉄鋼分析分野の専門家等から成るEPMA標準物質作製委員会を構成し、本標準物質の認証に関わる技術的な課題について検討を行った。

委員会参加外部機関は次の通りである。委員会参加機関の方々に感謝いたします。

住友金属テクノロジー（株)、川鉄テクノリサーチ（株)、(株）日鐵テクノリサーチ、鋼管計測（株)、アルバック・ファイ（株)、大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンター、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)

また、鳥取大学工学部技術部　笠田洋文氏のご厚意により、同氏の執筆論文から収録（収録にあたり同氏により一部改訂）させていただくとともに、再発行の作業においても多大なご協力をいただきました。深く感謝いたします。

本書に記述した標準物質の開発において、梅原博行は、第4章の化学分析の実験を行った。寺内信哉は、第3章及び第4章のEPMA測定の実験を行った。日置昭治は、第3章の化学分析の実験を行った。小島勇夫は、本書作成の統括にあたった。本報告は、寺内信哉が執筆した「鉄－クロム、鉄－ニッケル合金標準物質に関する技術報告」（所内文書)、日置昭治が執筆した「鉄－クロム、鉄－ニッケル合金標準物質の化学分析に関する技術報告」（所内文書)、梅原博行が執筆した「鉄－炭素合金標準物質に関する技術報告」（所内文書）を基に梅原博行がまとめたものである。

産総研計量標準モノグラフ　No.4 修正版

平成 16 年　5 月　初版 発行
平成 20 年 12 月　修正版 発行

独立行政法人　産業技術総合研究所（計量標準総合センター）
〒305−8563 茨城県つくば市梅園一丁目 1 番 1　中央第 3
Tel. 029−861−4120, Fax. 029−861−4099
本誌掲載記事の無断転載を禁じます。

AIST Monograph of Metrology, No. 4 Revised Edition

First edition, May 2004
Revised edition, December 2008

National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ / AIST)
AIST Tsukuba Central 3, Tsukuba Ibaraki, 305-8563, Japan
Tel. +81−29−861−4120, Fax. +81−29−861−4099

Reproduction in whole or in part without written premission is prohibited.

印刷製本：株式会社デジタル印刷（平成 20 年 12 月）